

Synthese piceatannolähnlicher Hydroxychinone

von

HANS BAURIEDEL

1961

Synthese
piceatannolähnlicher Hydroxychinone

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilian-Universität zu München



vorgelegt von
Hans Bauriedel
aus Wuppertal-Barmen
Juni 1961



1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Grassmann
 2. Berichterstatter: Prof. Dr. S. Hünig
- Tag der mündlichen Prüfung: 26. 7. 1961

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit
gewidmet.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. W. Grassmann

möchte ich für seine Unterstützung und
Anteilnahme an vorliegender Arbeit meinen
innigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. H. Endres, der meine Arbeit je-
derzeit tatkräftig förderte, sei ebenfalls
aufrichtig gedankt.

Inhaltsverzeichnis

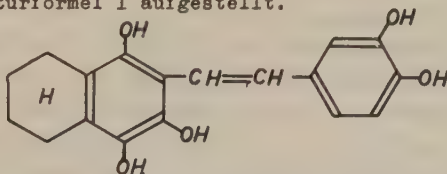
	Seite
I. Einleitung und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit	1
II. Diskussion und Ergebnisse	5
1. Möglichkeiten zur Stilbensynthese	5
a) Umsetzung der aktiven Methylengruppe von Phenyl- essigsäure mit Carbonylverbindungen	8
b) Umsetzung von Zimtsäure mit Diazoniumsalzen	9
c) Umsetzung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon mit Phenylacetaldehyd	10
2. Synthese der Tetralinhälfte	11
a) Katalytische Druckhydrierung von 2-Hydroxy- 1,4-naphthochinon	12
b) Partielle Hydrierung von α -Naphthylamin	13
c) Umsetzung von Benzochinon mit Butadien	14
3. Synthese der Aldehydkomponente	18
4. Synthese der piceatannolähnlichen Hydroxychinone	23
a) Synthese des 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4- naphthochinons	24
b) Versuch zur Herstellung des 3-Hydroxy-5,8-di- hydro-2- β -phenylvinyl-1,4-naphthochinons	25
c) Umsetzung von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4- naphthochinon mit Phenylacetaldehyd zum 3-Hy- droxy-2- β -phenylvinyl-1,4-tetralinchinon	27
d) Umsetzung von 3-Methoxy-4-benzyloxyphenyl- acetaldehyd mit 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon zum 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy-4'-benzyloxy- phenylvinyl-1,4-naphthochinon	28
e) Darstellung des 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy- 4'-hydroxy-phenyläthyl-1,4-naphthochinons	30
f) Darstellung von 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy- 4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-tetralinchinon	31
5. Identifizierung eines Piceatannolabbauproduktes und eines natürlichen Glucosides des Fichtenbastes mit synthetischem Material	32
III. Experimenteller Teil	35
1. 1,3,4-Trihydroxynaphthalin	35
2. 1,3,4-Trihydroxy-5,8-dihydronaphthalin	36

3. 1,3,4-Triacetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin und 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin	36
4. Herstellung der drei Hydroxychinone Lawson, 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon und 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon	38
5. Herstellung von 2-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro- 1,4-naphthochinon	41
6. UV Spektren der Hydroxychinone	43
7. 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-naphthochinon	46
8. Versuch zur Kondensation von 2-Hydroxy-5,8-dihydro- 1,4-naphthochinon mit Phenylacetaldehyd	48
9. Kondensation des 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro- 1,4-naphthochinons mit Phenylacetaldehyd	50
10. Herstellung von 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacet- aldehyd durch Darzenskondensation	53
a) Benzylierung der Hydroxylgruppe des Vanillins	53
b) Umsetzung von 3-Methoxy-4-benzyloxy-benzalde- hyd zu 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsäureäthyl- ester	54
c) Verseifung des 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsäure- äthylesters zum entspr. Na-glycidat	55
d) Decarboxylierung des 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycid- saurem Natriums zum Aldehyd	56
11. Kondensation von 3-Methoxy-4-benzyloxyglycidsaurem Natrium mit 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon	57
12. Katalytische Abhydrierung des Benzylrestes von 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl- 1,4-naphthochinon	59
13. Kondensation von 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4- naphthochinon mit 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycid- saurem Natrium in situ	61
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse	63
Literaturverzeichnis	64
Lebenslauf	65

I) Einleitung und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit

Vor einigen Jahren gelang es W. Grassmann, G. Deffner, E. Schuster und W. Pauckner (1956) erstmals aus dem Fichtenbast ein kristallisiertes Polyhydroxyphenolglucosid zu isolieren, das sich bei späteren Arbeiten als die Hauptkomponente des Fichtenrindengerbstoffes erwies. Das nach enzymatischer Zuckerabspaltung erhaltene Aglucon konnte von den gleichen Autoren ebenfalls in einheitlicher und kristalliner Form erhalten werden.

Für das Aglucon, dessen Bruttoformel zu $C_{18}H_{18}O_5$ gefunden wurde, schlugen W. Grassmann, H. Endres und W. Pauckner (1958) den Namen Piceatannol vor. Durch oxydativen Abbau der acetylierten Verbindung haben Grassmann, Endres und Pauckner für das Piceatannol die Strukturformel I aufgestellt.



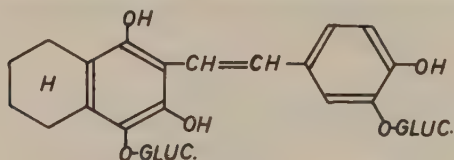
Piceatannol (I)

Die rechte Hälfte, also der Brenzcatechinring, der im Folgenden als B-Ring bezeichnet wird, wurde nach oxydativer Spaltung an der Stilbendoppelbindung als Protocatechusäure isoliert und konnte mit dem entsprechenden Vergleichsmaterial durch Mischschmelzpunkt eindeutig identifiziert werden.

Von der linken Hälfte, dem Tetralinring, im Folgenden als A-Ring bezeichnet, wurden nach oxydativer Spaltung zwei Verbindungen und zwar eine Trihydroxycarbonsäure und eine Trihydroxyverbindung erhalten. Es konnte gezeigt werden, daß die Carbonsäure leicht unter Decarboxylierung in die Trihydroxyverbindung überführt werden kann, womit das übertra-

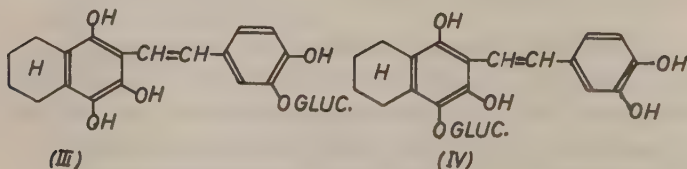
schende Auftreten dieser Verbindung erklärt werden kann. Verschiedene Nachweisreaktionen und das Auffinden von Adipinsäure nach energischer Oxydation des A-Ringes veranlaßten Grassmann, Endres und Pauckner diesen Ring als eine 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure (2) anzusprechen. Das decarboxylierte Phenol wurde vor kurzem von H. Endres und K. Merkle (1961) auch als Glucosid aus Fichtenbast isoliert. Die Identifizierung dieser Ringhälfte mit synthetischem Vergleichsmaterial wurde von H. Endres, K. Merkle und H. Bauriedel (1961) durchgeführt und ist ein Teil der vorliegenden Arbeit (vgl. S. 32).

Für das von Grassmann, Deffner und Mitarbeiter isolierte Diglucosid forderte H. Endres (1958) die Formel II (vgl. auch W. Grassmann, H. Endres, R. Brockhaus und K. Merkle 1957).



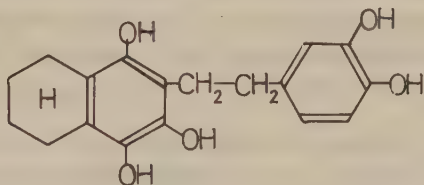
(II) Piceatannoldiglucosid

In jüngster Zeit konnten H. Endres und K. Merkle (1961) sowie H. Endres und F. Leppmeier (1961) zwei isomere Piceatannolmonoglucoside der Formeln III und IV isolieren.



Piceatannolmonoglucoside

Neben diesen Piceatannolderivaten, die nach Untersuchungen von H. Endres (1961) nahezu 50 % der Gesamtphenole des Fichtenbastes ausmachen, isolierten W. Grassmann, H. Endres, W. Pauckner und H. Mathes (1957) eine Verbindung, die dem Piceatannol sehr ähnlich ist und sich von diesem nur durch das Fehlen der Stilbendoppelbindung unterscheidet. Die von H. Endres, W. Grassmann und H. Mathes (1958) vorgeschlagene Struktur des Dihydropiceatannols ist durch Formel (V) wiedergegeben.



(V) Dihydropiceatannol

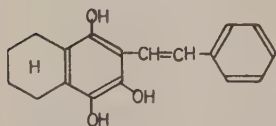
Das Piceatannol stellt einen vollkommen neuen Typ eines kondensierbaren Polyhydroxyphenols dar. Die Kondensation zu höhermolekularen Produkten, die als die eigentlichen Träger der Gerbwirkung anzusprechen sind kann, ebenso wie die Kondensation der in der Natur häufig anzutreffenden Verbindungen vom Flavanol-(Catechine) und Flavandiol-Typ, durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wie durch Einwirkung von Phenoloxidasen hervorgerufen werden. Die Kondensation verläuft über chinoide Zwischenstufen (R. Brockhaus 1959; H. Endres 1959; W. Grassmann und H. Endres 1959) und es entstehen zuerst wasserlösliche Produkte, die als Gerbstoffe von großer Bedeutung sind. Als Endprodukte werden unlösliche, dunkelbraun gefärbte Substanzen, sog. Phlobaphene, erhalten.

Der Kondensationsmechanismus, sowohl der Säure- wie auch der enzymatischen Kondensation führt zu verschiedenen Endprodukten (R. Brockhaus 1959; H. Endres, P. Stadler und F.v.d. Crone 1960) und ist im Falle des Piceatannols noch nicht untersucht.

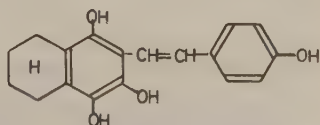
Die vorliegende Dissertation ist ein Teil der von unserem Arbeitskreis begonnenen Arbeit zur Klärung des Kondensationsmechanismus des Piceatannols und Dihydropiceatannols. Da der Kondensation eine Oxydation zum Chinon vorausgeht, ist die Kondensierbarkeit der Verbindungen auf die Stellung und Anzahl der Hydroxylgruppen zurückzuführen. Das Piceatannol und das Dihydropiceatannol können durch Oxydation mehrere verschiedene Chinone bilden; so kann der B-Ring ein o-Chinon und der A-Ring ein p- bzw o-Chinon ergeben. Daneben kann eine chinoide Struktur in beiden Ringen gleichzeitig entstehen. Im Falle des Piceatannols ist eine chinoide Struktur über das gesamte Molekül, unter Einbeziehung der Stilbengruppierung durchaus denkbar.

Die Bedeutung der einzelnen Hydroxylgruppen für den Kondensationsmechanismus kann wohl am besten so geklärt werden, daß man Verbindungen mit Piceatannol-Struktur aufbaut, denen verschiedene Hydroxylgruppen fehlen. Diese verschiedenen synthetischen Produkte sollen dann unter biologischen Bedingungen mit den Bastenzymen der Picea exelsa auf ihre Kondensierbarkeit untersucht werden.

Am interessantesten erschien uns vorerst die Variation im B-Ring, weshalb mir die Aufgabe gestellt wurde, eine Verbindung herzustellen, bei der die Hydroxylgruppen in 3',4'-Stellung (VI) fehlen, sowie eine Verbindung, bei der nur die Hydroxylgruppe in 4'-Stellung vorliegt.



(VI)



(VII)

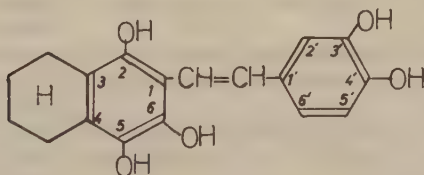
Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Synthesen der genannten Verbindungen zählen zu den ersten Arbeiten unseres

Arbeitskreises. Ich sollte deshalb den Aufbau des A- und B-Ringes genau untersuchen und die durch Abbau aus dem Piceatannol erhaltene Tetralinverbindung mit synthetischen Vergleichsmaterialien identifizieren.

II) Diskussion und Ergebnisse

1) Möglichkeiten zur Stilbensynthese

Verfolgt man das Ziel das Piceatannolgerüst zu synthetisieren, so hat man dabei folgende funktionelle Merkmale zu berücksichtigen:



Piceatannol

- A. Das Molekül besitzt einen Tetrahydronaphthalinring mit drei phenolischen Hydroxylgruppen im aromatischen Ring (2,5,6-Stellung).
- B. Der Tetrahydronaphthalinring ist in 1 Stellung über eine Vinyl Doppelbindung mit einem Benzolring verknüpft, der bei den von mir herzustellenden Verbindungen keine oder eine Hydroxylgruppe in 4'-Stellung enthält.

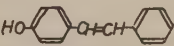
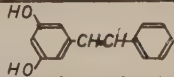
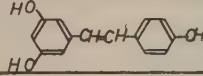
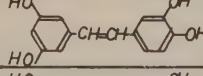
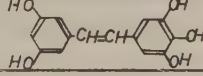
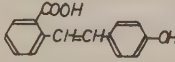
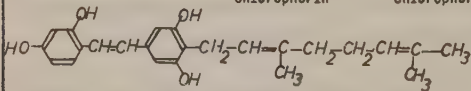
Obwohl der chemische Aufbau des Moleküls durch diese wenigen Merkmale umrissen ist, sieht man sich bei der Synthese erheblichen Schwierigkeiten gegenüber:

1. Es sind bisher Substanzen analoger Konstitution weder in der Natur vorgefunden worden noch synthetisiert worden.

Zwar ist eine Vielzahl von Substanzen bekannt, die die Stilbengruppierung und auch phenolische Hydroxylgruppen besitzen (siehe Tabelle 1 Seite 6), sie unterscheiden sich doch sämtlich vom Piceatannol durch das Fehlen des Tetralinringes. Keines der bisher bekannten Hydroxylstilbene zeigt auch nur annähernd die große Kondensationsfähigkeit des Piceatannols.

Tabelle 1

Übersicht über einige natürl. Stilbene

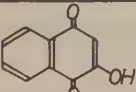
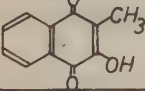
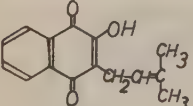
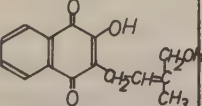
Konstitution	Name	Vorkommen	Literatur
	4-Oxystilben	<i>Pinus griffithii</i> V.B.	Mahesh, ref. Chem. Abstr. 49 11273
	Pinosylvin	<i>Pinus silvestris</i>	H. Erdtman, Naturw. 1939, 27, 130
	Resveratrol	<i>Veratrum grandifl.</i>	M. Takaoka, ref. C. 1940 II 1301
	3,4,3',5'-Tetraoxystilben	<i>Vouacapoua macro-petala</i>	F.E. King, Soc. 1956 4477
	3,4,5,3',5'-Pentaoxystilben	<i>Vouacapoua macro-petala</i>	F.E. King, Soc. 1956 4477
	Hydrangeasäure	<i>Hydrangea opuloides</i>	Y. Asahina B 1930 63 429
	Chlorophorin	<i>Chlorophora excelsa</i>	M.F. Grondon Nature 1949, 163, 564

Andererseits kennt man wiederum Naturstoffe, die sich, wenn auch nicht vom Tetralin, so doch vom Naphthalin ableiten und in der Anordnung ihrer Sauerstoffatome der linken Hälfte des Piceatannols entsprechen. Es soll bereits hier darauf hingewiesen werden, daß Hydroxy-naphthochinone wesentlich stabiler sind als die entsprechenden Tetrahydronaphthochinone und dadurch für weitere Synthesen um vieles leichter zu handhaben sind.

Allen bisher bekannten Hydroxynaphthochinonen fehlt die Stilbengruppierung (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2

Übersicht über einige natürl. Hydroxynaphthochinone

Konstitution	Name	Vorkommen	Literatur
	Lawson	Lawsonia inermis	G. Tommasi ref. C. 1920 III 842
	Phthiocol	Tuberkelbazillen	J. Andersen J. Biol. Chem. 1933 101,773
	Lapechol	Avicennia tomentosa	K. Bournot Arch. Pharm. 1913 251,351
	Lomatiol	Lomatia ilicifolia	E.H. Rennie Soc. 1895,67,784

- 2) Das Piceatannol ist wegen der Anhäufung von Hydroxylgruppen durch eine außerordentliche Labilität ausgezeichnet. Es unterliegt sowohl im sauren als auch im alkalischen Milieu bei Luftzutritt der Kondensation zu höhermolekularen Produkten, bei deren Bildung Chinonzwischenstufen durchlaufen werden (vgl. S. 3).

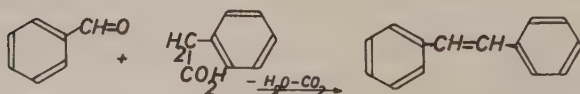
Für unsere Versuche war es aus den obengenannten Gründen außerordentlich wichtig eine Stilbensynthese zu finden, die es gestattet unter mildesten Bedingungen zu arbeiten.

Für die Synthese der Stilbendoppelbindung sind in der Literatur eine Vielzahl von Methoden beschrieben, die jedoch bei den vorliegenden Verhältnissen fast durchwegs ungeeignet erscheinen.

Sie sind in den meisten Fällen durch die Anwendung derber Reaktionsbedingungen wie hohe Temperatur, saures oder basisches Reaktionsmedium oder Einführung aktivierender schwer zu eliminierender Gruppen gekennzeichnet.

Im Kreis der näheren Betrachtung verbleiben lediglich drei Verfahren:

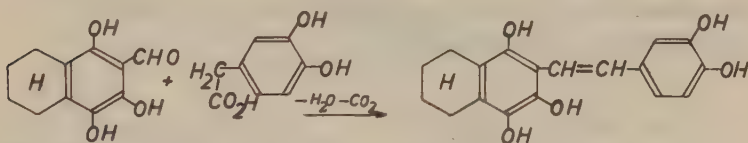
- a) Umsetzung der aktiven Methylengruppe von Phenyllessigsäure mit Carbonylverbindungen:



Dieses Verfahren zur Synthese von Stilbenen ist in vielen, weniger komplizierten Fällen allgemein anwendbar und wurde unter anderen zur Synthese der in Tabelle 1 zusammengefaßten Stilbene 4-Oxystilben, Pinosylvin und Resveratrol herangezogen.

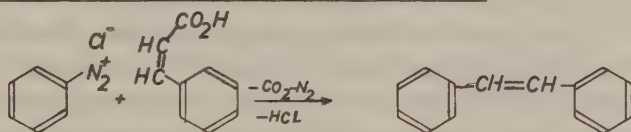
Auf die zur Aufgabe gestellten Verbindungen übertragen ergäbe sich die Notwendigkeit als Carbonylkomponente den 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphthaldehyd-2 mit Phenyllessigsäure bzw. 4-Hydroxy-phenyllessigsäure umzusetzen:

Versuche von H. E n d r e s (unveröffentlicht) die Synthese des Piceatannols auf diesem Wege auszuarbeiten führten, wenn auch mit geringen Ausbeuten, bis zur Stilbencarbonsäure. Deren Decarboxylierung zum eigentlichen Stilben "Piceatannol" hingegen geht bei den vorliegenden schwierigen Verhältnissen sehr schlecht und führt in überwiegender Menge zu nicht definierten Zersetzungsprodukten.



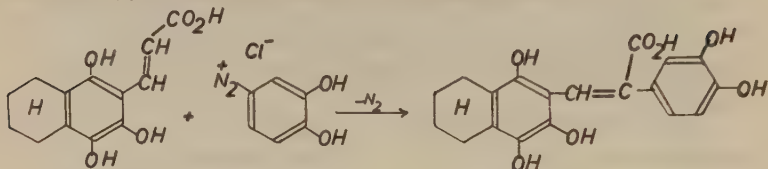
Die überaus schlechte Ausbeute an isoliertem amorphem Piceatannol erlaubte keine Kristallisationsversuche. Die Identität mit nativem Piceatannol konnte jedoch anhand UV spektroskopischen Vergleichs und auf papierchromatographischem Wege sichergestellt werden.

b) Umsetzung von Zimtsäure mit Diazoniumsalzen:



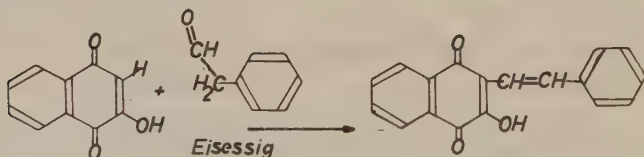
Auch dieses, von H. Meerwein, E. Büchner und K.v. Emster (1939) beschriebene Verfahren, wurde von H. Endres (unveröffentlicht) zu Syntheseversuchen am Piceatannol verwandt. Die Stilbenverknüpfung erfolgte durch Umsetzung von 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-2-β-naphthylacryl-

säure mit 3,4-Dihydroxy-benzoldiazoniumchlorid (1):

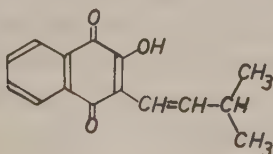


Auch hier konnte die Stilbencarbonsäure oben gezeigter Konstitution erhalten werden. Die Decarboxylierung zum Piceatannol stieß jedoch auch hier auf dieselben Schwierigkeiten wie beim Verfahren 1 (Seite 8).

c) Umsetzung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon mit Phenylacetaldehyd (S. Hooker, 1936):

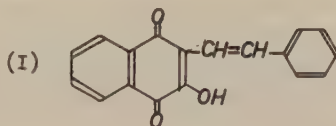


Diese von R. S. H o o k e r (1936) zur Synthese von 2-hydroxy-3- β -alkyl-vinyl-naphthochinonen (1,4), speziell des Isolapachols, durchgeführte Methode erschien für unsere Versuche am geeignetsten und wurde mit Erfolg bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen angewendet. Bereits Hooker hat die Darstellung eines 2-Hydroxy-3- β -phenylvinyl-naphthochinons (1,4), das in seiner Konstitution ziemlich den von uns angestrebten Verbindungen nahekommt, durch Umsatz von 2-Hydroxy-naphthochinon (1,4) mit Phenylacetaldehyd beschrieben.



Isolapachol

Bei dieser Methode handelt es sich um eine säurekatalysierte Aldolkondensation der tautomeren Triketoform des Hydroxy-naphthochinons mit der Carbonylgruppe des Aldehyds. Durch nachfolgende Crotonisierung entsteht in einem Reaktionsgang das gewünschte Stilben. Im Gegensatz zu den unter *a* (Seite 8) und *b* (Seite 9) beschriebenen Stilbensynthesen fällt in diesem Fall das Reaktionsprodukt in Form des Hydroxychinons an und kann auf Grund der bedeutend größeren Stabilität leicht gereinigt und isoliert werden. Das von Hooker hergestellte 2-Hydroxy-3- β -phenylvinyl(1,4)-Naphthochinon (I)



unterscheidet sich von den herzustellenden Substanzen durch das Fehlen des Tetralinringes und zum Teil durch das Fehlen der Hydroxygruppen im B-Ring.

Bei unseren Versuchen zeigte sich dann, daß anstelle des Hydroxynaphthochinons(1,4) durchaus auch die entsprechende Tetrahydroverbindung eingesetzt werden kann. Allerdings mußten hier die Reaktionsverbindungen wesentlich geändert werden, da das Hydroxy-tetralin-chinon beim Erhitzen im mineral-sauren Medium braune Kondensationsprodukte ergibt. Das Naphthochinon konnte dagegen auch nach mehrstündigem Erhitzen in Mineralsäure unverändert isoliert werden. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im B-Ring, zeigte erwartungs-gemäß keinen großen Einfluß auf die Stilbenkondensation.

2) Synthese der Tetralinhälfte

Nachdem die Methode von Hooker als geeignet angesehen wurde, ergab sich die Notwendigkeit das 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon zu synthetisieren. Wir untersuch-

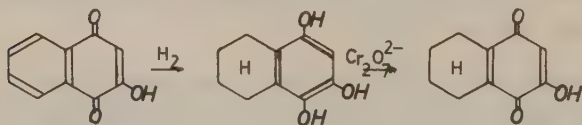
ten die folgenden Synthesemöglichkeiten:

a) Katalytische Druckhydrierung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (A. Skita und W. Rohrmann 1930)

Das zu diesem Zweck benötigte 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson) wurde nach Organic Syntheses (Vol 1, 411, Vol 2 S. 42, Vol 3 S. 633 und S. 465) hergestellt. Das Verfahren geht vom β -Naphthol aus und liefert über die Zwischenstufen α -Nitroso β -Naphthol, 1-Amino-2-naphthol 4-Sulfonsäure, 1,2-Naphthochinon 4-Ammoniumsulfonat das gewünschte Lawson in guter Ausbeute.

Die von A. Skita und Rohrmann angegebene Vorschrift, in der zur katalytischen Hydrierung von Lawson Platinchlorwasserstoffsäure und kolloidales Platin als Kontakt und ein Druck von 5 atü vorgesehen ist, konnte von uns jedoch nicht reproduziert werden.

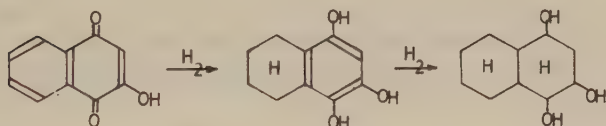
Die Reaktion sollte den folgenden Ablauf haben:



Danach entstünde zuerst das 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, welches durch Oxydation in der Kälte mit einem Gemisch von Kaliumbichromat-Schwefelsäure in das unlösliche 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon übergeführt werden sollte.

In keinem unserer Versuche gelang es uns das gewünschte Hydroxychinon nach beendeter Hydrierung des Ausgangsproduktes zur Abscheidung zu bringen. Auch nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ließ sich aus den Destillationsrückständen keine kristallisierte Substanz isolieren.

Bei der Variierung der Hydrierbedingungen z. B. Druckerhöhung und Temperaturerhöhung wurden farblose, esterartig riechende nicht kristallisierende Öle erhalten, die keine Phenolreaktionen mehr zeigten und sich bei der Oxydation mit Bichromat farblich nicht veränderten. Es ist anzunehmen, daß in diesem Falle die Hydrierung bis zur perhydrierten Endstufe fortgeschritten war:

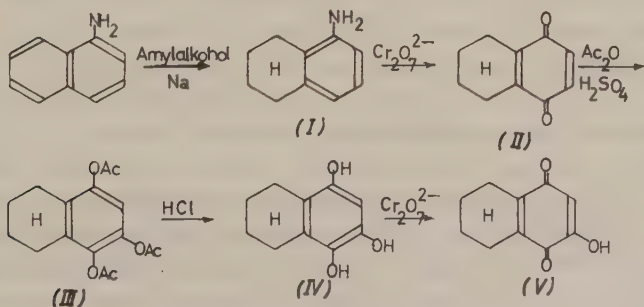


Die Methode der katalytischen Hydrierung von Lawson, deren erfolgreiche Anwendung durch nur geringe Veränderungen der Beschaffenheit des Katalysators beeinträchtigt werden dürfte, führte somit nicht zum gewünschten Erfolg und wurde fallengelassen.

b) Partielle Hydrierung von α -Naphthylamin

(E. Bamberger, Althausse (1888) E. Bamberger, F. Lensfeld (1890) A. Skita und W. Rohrmann (1930))

Nach folgendem Reaktionsschema:



Während das unter a) beschriebene Verfahren überhaupt nicht zum Ziel führte, genügt die durch vorseitiges Formelschema wiedergegebene Methode der Hydrierung von Naphthylamin mit naszierendem Wasserstoff und nachfolgender Einführung der Sauerstoffatome nicht den Anforderungen, die an eine Synthese einer weiterzuverarbeitenden Schlüsselsubstanz gestellt werden müssen:

1. Muss die Ausbeute tragbar sein.
2. Muss es die Methode erlauben, möglichst auf einfache Weise immer wieder benötigte Nachschubsubstanz herzustellen.

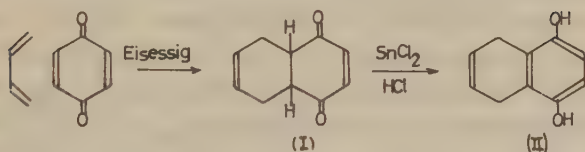
Die Endausbeute des Verfahrens leidet darunter, daß die Oxydation des Tetrahydro-naphthylamins (I) zum Tetrahydronaphthochinon (II) unübersichtlich und unter Bildung großer Mengen an teerigen Kondensationsprodukten verläuft. Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei unseren Versuchen bei etwa 10 % und sank bei Erhöhung der Ansätze auf unter 5 %.

Sehr nachteilig ist auch der ungewöhnlich hohe Aufwand an Chemikalien, z. B. mußte einmal das Oxydationsgemisch mit 15 l Äther ausgeschüttelt werden, wobei sich aber die Ätherphase vom schwarzen Reaktionsschlamm nur schwer trennen ließ. Hinzukommt die Gefahr der Ätherperoxydbildung beim Stehen der großen Äthermengen in Berührung mit Kaliumbichromat.

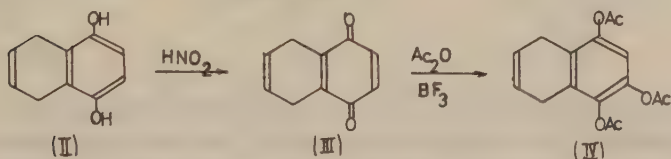
c) Umsetzung von Benzochinon mit Butadien

Auf der Suche nach einer besseren Synthesemöglichkeit zur Herstellung von 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon wurde in der Diels-Alder'schen Diensynthese ein hervorragendes Verfahren gefunden, welches mit guten Ausbeuten verbunden ist. Man geht dabei von Benzochinon und Butadien aus und gelangt ohne das entstehende, in Lösung befindliche Addukt (I) zu isolieren durch Umlagerung direkt zum

5,8-Dihydro-1,4-naphthohydrochinon (II):



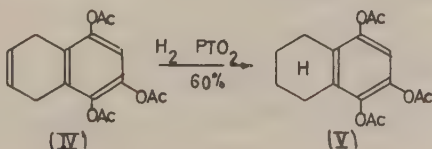
Durch Oxydation mittels salpetriger Säure erhält man dann daraus 5,8-Dihydro-1,4-naphthochinon (III), dessen Umsetzung mit Essigsäureanhydrid und Borfluorid zum 5,8-Dihydro-1,3,4-triacetoxynaphthalin führt (IV):



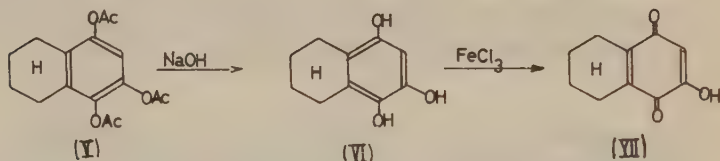
Soweit konnte der bereits von L. Fieser (1948) bearbeitete Weg, der beim 5,8-Dihydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon endet, verfolgt werden.

Als nächsten Reaktionsschritt haben wir die Hydrierung der C=C-Boppelbindung in 6,7 Stellung des 5,8-Dihydro-1,3,4-triacetoxynaphthalins mit PtO_2 als Katalysator ausgearbeitet.

Die Hydrierung wurde unter Normalbedingungen in alkoholischer Lösung vorgenommen und war nach etwa 15 Minuten beendet. Der Fortgang konnte gut verfolgt werden, da sich das Hydrierungsprodukt gegen Ende der Reaktion in kristalliner Form ausschied. Formelmäßig entspricht die Reaktion dem folgenden Schema:



Das gebildete 5,6,7,8-Tetrahydro-1,3,4-triacetoxynaphthalin (V) ist nun die direkte Vorstufe des gewünschten 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinons (VII). Die Umwandlung zum Hydroxychinon (VII) wurde durch alkalische Hydrolyse unter Stickstoff mittels 25%iger Natronlauge und anschließende Oxydation des entstandenen, in Lösung befindlichen 5,6,7,8-Tetrahydro-1,3,4-trihydroxynaphthalins mit FeCl_3 vorgenommen:

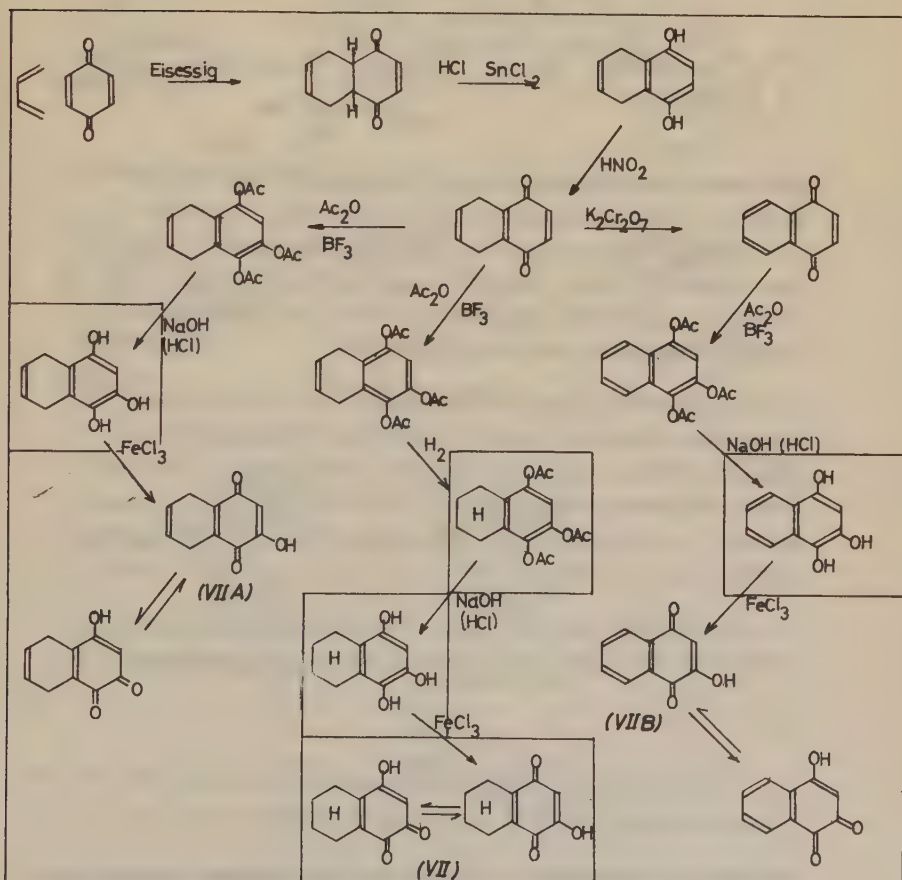


Das Produkt (VII) fällt bei der Oxydation als hellgelb bis dunkelgelb farbiger Niederschlag aus, ist aber nicht stabil und verfärbt sich innerhalb von Tagen dunkel. Demgegenüber ist die Vorstufe 5,6,7,8-Tetrahydro-1,3,4-triacetoxynaphthalin unbegrenzt haltbar, weshalb das im Rahmen der Synthese von Piceatannolderivaten benötigte 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon immer wieder portionsweise aus in größeren Mengen gelagerten Triacetats hergestellt wurde.

Im Hinblick auf die Identifizierung des aus Piceatannol durch Abbau gewonnenen Trihydroxy-tetralins waren neben dem beschriebenen 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon noch die beiden Hydroxychinone 5,8-Dihydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon und 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson) von großer Bedeutung (siehe S. 17). (VIIA bzw. VIIB) Ihre Darstellung erfolgte analog zu der des 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinons:

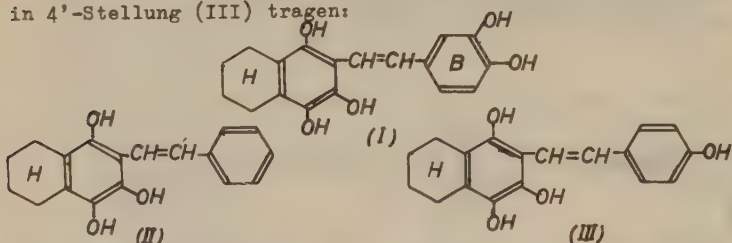
Übersicht über die Diensynthese von Hydroxy-naphtho-
chinon, Dihydro-hydroxy-naphthochinon und Tetrahydro-
hydroxy-naphthochinon

(Die eingerahmten Formeln geben diejenigen Substanzen wieder,
die auf diesem Wege neu hergestellt wurden.)



3. Synthese der Aldehydkomponente

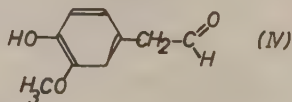
Wie in der Einleitung näher ausgeführt, setzten wir uns das Ziel, zwei in ihrer Struktur vom Piceatannol (I) abgewandelte Produkte zu synthetisieren, die im Ring B keine (II), beziehungsweise nur eine freie Hydroxylgruppe in 4'-Stellung (III) tragen:



Nachdem wir zur Synthese dieser Verbindungen sowohl die Methode der Stilbenverknüpfung (Kapitel II, 1c, Seite 10) als auch die der Herstellung des dazu benötigten C_{10} Körpers (Kapitel II, 2c, Seite 14) ausgearbeitet hatten, galt es nun eine günstige Darstellungsweise der entsprechenden Aldehydkomponenten ausfindig zu machen.

Da der zur Herstellung des Produktes (II) erforderliche Phenylacetaldehyd in Form einer 50%igen Phthalsäurediäthylesterlösung käuflich erworben werden konnte, entfiel seine präparative Herstellung. Um zum Produkt (III) zu gelangen, waren wir hingegen gezwungen, die Aldehydkomponente synthetisch zu gewinnen.

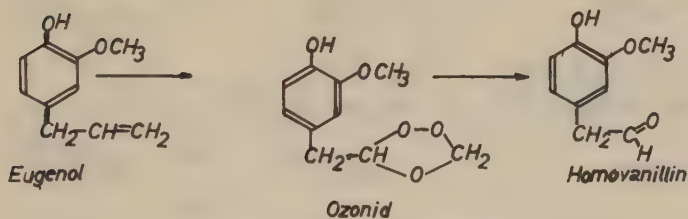
Wir entschieden uns, der leichteren Zugänglichkeit des Ausgangsproduktes wegen, zur Herstellung des Homovanillins (IV),



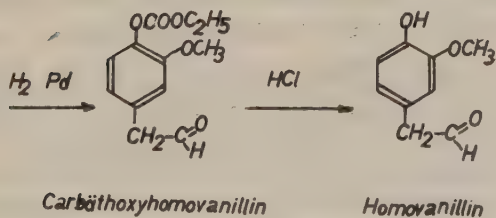
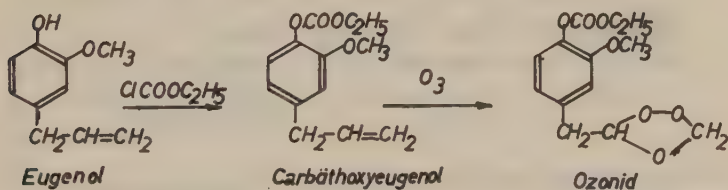
das ein Stilbenkondensat liefern sollte, welches hinsichtlich reines Kondensationsvermögen weitgehend dem Produkt (III) entspricht.

Zur Synthese des Homovanillins boten sich die folgenden Möglichkeiten an:

1. Ozonolyse von Eugenol: (F.W. Semmler und K. Bartelt 1908)

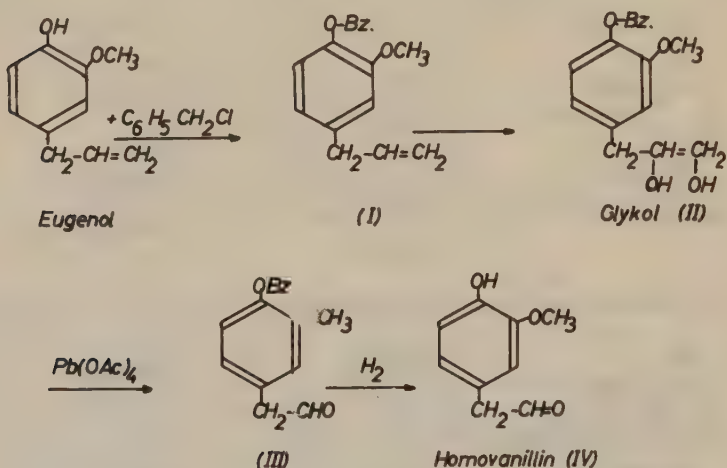


2. Ozonolyse von Carbäthoxyeugenol: (L. Challis, R. Clemo 1947)



Von der Verwendung der genannten ozonolytischen Verfahren, die beide vom Eugenol ausgehen, sahen wir aus apparativen Gründen ab.

3. Übertragung der von C. Schöpf, E. Brass und Mitarbeiter (1940) ausgearbeiteten Vorschrift zur Herstellung des isomeren Homoisovanillins auf die Synthese des gewünschten Homovanillins:

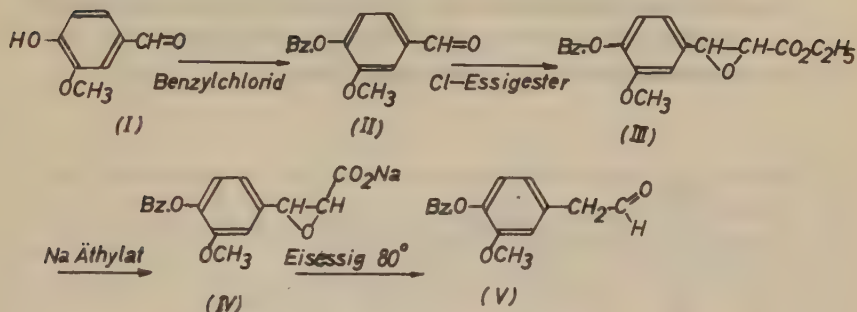


Dieses Verfahren müßte auch vom Eugenol ausgehen und läuft wie die Methoden 1. und 2. auf eine Verkürzung des am aromatischen Kern befindlichen Allylrestes um ein C-Atom unter gleichzeitiger Ausbildung einer Aldehydgruppe hinaus.

Ein Unterschied besteht jedoch hinsichtlich der Methodik der Spaltung der C=C -Doppelbindung, die dort (Verfahren 1 und 2) durch Hydrierung des Ozonids, hier durch Bleitetraacetat-spaltung des o-Diglykols (II) erfolgt.

Dieser Weg, der zur Darstellung von 3,4-Dihydroxy-phenyl-acetaldehyd beschrieben wurde (H. Endres, unveröffentlicht) führte über viele langwierige Zwischenstufen und wurde deshalb nicht durchgeführt.

4. Als der geeignetste Weg erschien uns schließlich die Darzenskondensation von Vanillinbenzyläther (II)



Wir wendeten uns dieser Methode zu, nachdem wir von den erfolgreichen Arbeiten von E. Loftfield (1950) und H. Henneke (1953) Kenntnis hatten, in deren Rahmen die Umsetzung von Anisaldehyd mit Chloressigester zu p-Methoxyphenylglycidssäureäthylester in guten Ausbeuten erzielt werden konnte.

Als Ausgangssubstanz für unseren Syntheseweg diente das Vanillin (I), welches in der ersten Reaktionsstufe zum 3-Methoxy 4-benzyloxy-benzaldehyd (II) umgesetzt wurde.

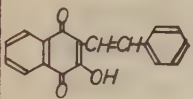
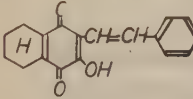
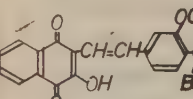
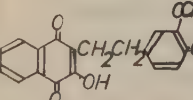
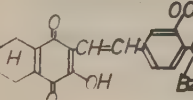
Die eigentliche Darzenskondensation erfolgte durch Umsetzung von (II) mit α -Chloressigester in der Weise, daß wir die absolut ätherische Lösung von (II) und Chloressigester unter Rühren in der Kälte in eine Natriumäthylatlösung eintropften. Wir erhielten nach Beendigung der Reaktion den 4-Benzyloxy-3-methoxy-phenylglycidssäureäthylester (III) der in Form einer weißen Paste anfiel. Die dritte Reaktionsstufe bestand in der alkalischen Verseifung des Glycidesters III zum entsprechenden Natriumglycidat IV, die wir dadurch erreichten, daß wir den Glycidester in einem Alkohol-Äther-Wasser-Gemisch lösten und in der Kälte Natriumäthylat zufügten, wodurch das Na-Glycidat als gallertiger Niederschlag ausgefällt wurde.

Durch Behandeln von (IV) mit heißem Eisessig gelangten wir dann schließlich durch Decarboxylierung der in Freiheit gesetzten Glycidsäure zum 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd, den wir durch ein kristallines Semicarbazon vom Schmelzpunkt 188 °C identifizierten.

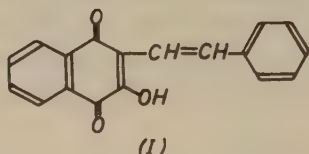
4. Synthese der piceatannolähnlichen Hydroxychinone

Nachfolgend abgebildete Tabelle 3 enthält die im Verlauf vorliegender Arbeit hergestellten piceatannolähnlichen Substanzen. Sie wurden sämtlich durch die auf Seite 10 beschriebene Methode der Umsetzung von Hydroxychinon mit Phenylacetaldehyden gewonnen.

Tabelle 3

Konstitution	Name	Versuchs-Nr	Seite	Schmelzpunkt	Analyse		Berechnet	
					Gefunden		Berechnet	
% C	% H	% C	% H					
	3-Hydroxy-2-(8-phenylvinyl)-1,4-naphthoquinon (S. Hooker)	1	24	166 °C	77,99	4,59	78,23	4,38
	3-Hydroxy-2-(8-phenylvinyl)-1,4-tetralinquinon	3	27	127 - 130 °C	76,93	6,27	77,12	5,71
	3-Hydroxy-2-(2-(3-methoxy-4'-benzyloxyphenylvinyl)-1,4-naphthoquinon	4	28	174 - 175 °C	75,48	4,94	75,72	4,85
	3-Hydroxy-2-(2-(3-methoxy-4'-hydroxyphenyläthyl)-1,4-naphthoquinon	5	30	163 °C	70,60	5,16	70,37	4,93
	3-Hydroxy-2-(2-(3-methoxy-4'-benzyloxyphenyläthyl)-1,4-tetralinquinon	6	31	145 - 146 °C	75,52	5,90	74,98	5,80

a) Herstellung des 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-naphthochinons
(1,4) (I)



Bei der Herstellung dieser, bereits von Hooker synthetisierten Substanz kam es uns zunächst darauf an, die experimentelle Methodik kennenzulernen.

Im übrigen haben wir bei allen späteren Versuchen anstelle des Tetralinchinons in Vorversuchen immer zuerst die entsprechende Naphthalinverbindung eingesetzt, da diese wegen ihrer größeren Stabilität leichter zu handhaben war. Außerdem erscheint für die späteren Untersuchungen über die Kondensation auch die Einbeziehung der entsprechenden Naphthalinverbindungen reizvoll zu sein.

Wir setzten der Hooker'schen Vorschrift entsprechend (siehe experimenteller Teil Seite 46) 2-Hydroxy(1,4)-naphthochinon in Eisessig mit käuflichem Phenylacetaldehyd (in 50%iger Lösung mit Phthalsäurediäthylester stabilisiert) im Verhältnis 1 : 3 unter Salzsäurezusatz und Erhitzen um. Nach einer Reaktionsdauer von etwa 20 Minuten war eine tiefrote Lösung entstanden. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von R. S. Hooker konnten wir den Reaktionsablauf bis zum vollständigen Umsatz mithilfe eines Farbtestes verfolgen. Während nämlich das eingesetzte Lawson mit Alkali eine rot gefärbte Lösung lieferte, ergibt das Stilbenkondensat eine prächtige violette Färbung.

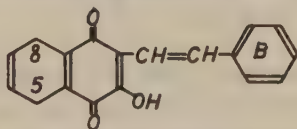
Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zum reinen 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl(1,4)-naphthochinon geschah durch Anwendung dreier Reinigungsoperationen:

1. Abtrennung von wasserlöslichen Beimengungen durch Ein gießen in Wasser.

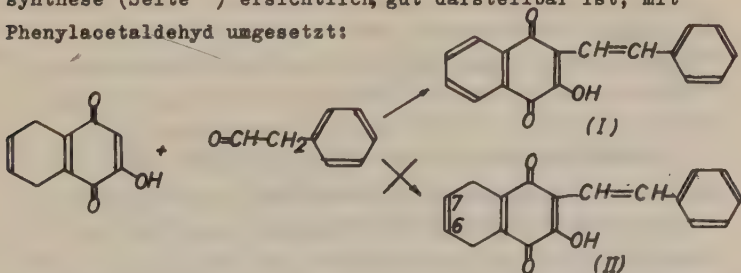
2. Abtrennung nicht saurer Begleitstoffe durch Aufnehmen des wasserunlöslichen dunkelroten öligen Rückstandes in Benzol oder Petroläther und Ausschütteln dieser Lösung mit 1%iger Natronlauge.
3. Entfernung petrolätherunlöslicher brauner Verunreinigungen durch Petrolätherextraktion im Soxhlet des nach Ansäuern der alkalischen Lösung ausgefallenen roten Rückstandes.

Die Ausbeute an schön kristallinem rotem Produkt belief sich auf 36 % bezogen auf eingesetzte Hydrochinonmenge. Fp = 166 °C.

b) Versuch zur Herstellung des 3-Hydroxy-5,8-dihydro-2-β-phenylvinyl(1,4)-naphthochinons (II)

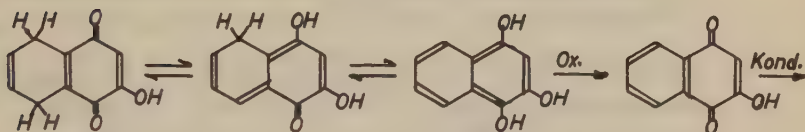


In einem weiteren Versuch wurde das 5,8-Dihydro-2-hydroxynaphthochinon(1,4), welches, wie aus dem Schema der Diensynthese (Seite) ersichtlich, gut darstellbar ist, mit Phenylacetaldehyd umgesetzt:

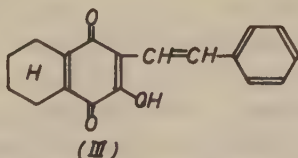


Wir verfolgten bei diesem Versuch das Ziel, eventuell durch Hydrierung der 6,7-Doppelbindung zu den entsprechenden Tetralinderivaten zu kommen, in der Annahme, daß die Stilbendoppelbindung schwerer hydriert wird:

ein kleiner Teil im Rahmen eines Tautomeriegleichgewichtes weiterreagiert haben könnte:



- c) Umsetzung von 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon mit Phenylacetaldehyd zum 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-tetralinchinon (III)



Da sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß das Hydroxy-tetrahydro-naphthochinon bei Anwesenheit von Salzsäure zerstört wird, was daraus zu erkennen war, daß aus dem braunen (statt roten) Reaktionsgemisch keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte, wurde im vorliegenden Versuch in Eisessig, ohne Salzsäurezusatz, die Kondensation durchgeführt.

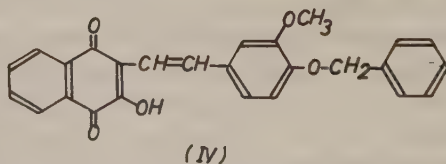
Unter diesen modifizierten Verhältnissen erhielten wir bei der Umsetzung des Hydroxychinons mit Phenylacetaldehyd in Eisessig als Lösungsmittel die erwartete rote Lösung, die für alle von uns hergestellten Stilbenchinone charakteristisch ist. Bei der darauffolgenden Reinigung und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte mußten wir jedoch wiederum von dem von Hooker beschrittenen Weg (Versuch I Seite 24) abweichen. Es hatte sich nämlich herausgestellt, daß beim Extrahieren der Benzol-Petrolätherlösung des Kondensats (Reinigungsschritt 2 Seite 25) mit 1 % Natron-

lauge ein Großteil der Substanz in Form brauner amorpher Flocken ausgeschieden wurde, während der alkalische Extrakt keine verwertbaren Mengen des gewünschten Kondensats mehr enthielt. Hier fanden wir einen Ausweg, indem wir das Kondensat auf eine Säule mit acetyliertem Perlonpulver auftrugen.

Im Gegensatz zum Polyamid (Polycaprolactam) selbst, dessen endständige Aminogruppen mit Chinonen unter 1,4 Addition irreversibel reagieren, können an acetyliertem Polyamid Chinone und Hydroxychinone aufgetrennt werden (H. E n d r e s 1960).

Durch Elution mit Wasser und Wassermethanolgemischen gelang es uns zuerst eine gelbe Zone zu eluieren, die wir nach dem Farbtest mit 1%iger Natronlauge als nicht umgesetztes 5,6, 7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon ansprachen. Das auf der Säule verbliebene Kondensat, welches eine etwa 5 cm breite rote Bande ausgebildet hatte, eluierten wir sodann mit reinem Methanol und kristallisierten es nach Petrolätherextraktion aus Äthanol um. Wir erhielten auf diese Weise eine tiefdunkelrote Substanz mit dem Schmelzpunkt 128 - 130 °C. Ausbeute etwa 10 % bezogen auf Hydroxychinon.

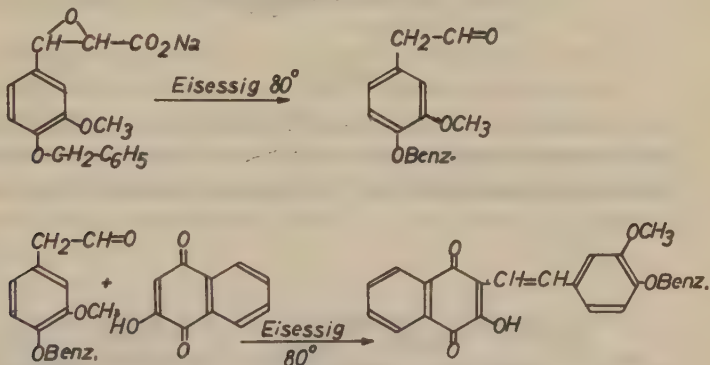
- d) Umsetzung von 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd mit Lawson zum 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl 1,4-naphthochinon (IV)



Vorliegender Versuch hatte das Ziel, ein Stilbenkondensat herzustellen, welches es gestattet, entsprechend der Aufgabenstellung dieser Arbeit zu einem Piceatannolderivat zu gelangen (Versuch e Seite 30), das in 4'-Stellung des

Ringes B eine freie Hydroxylgruppe trägt.

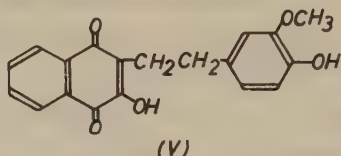
Da es sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß Eisessig ausreicht, um aus 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylglycid-saurem-natrium den benötigten 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd in Freiheit zu setzen, konnten wir auf dessen vorherige Isolierung verzichten und die Kondensation mit Lawson in situ vornehmen:



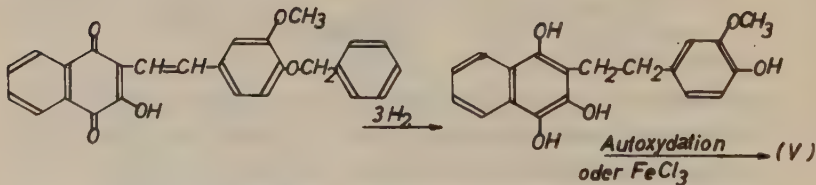
Wir lösten zur Kondensation einen Teil Lawson in heißem Eisessig und trugen portionsweise 1 1/2 Teile 3-Methoxy-4-benzyloxyglycid-saures-natrium ein, welches unter CO_2 Abspaltung zum gewünschten Aldehyd zerfiel. Die freigesetzte Carbonylgruppe kondensierte sofort mit dem eingesetzten Lawson, was an der dunkelroten Farbe der Reaktionslösung erkannt wurde. Wir ließen das Reaktionsgemisch nach dem Eintragen der letzten Glycidatanteile noch etwa eine Stunde bei einer Temperatur von $80^\circ C$ stehen. Durch den früher beschriebenen Farbttest mit 1 % Natronlauge (Seite 24) konnte nach dieser Zeit die Beendigung der Reaktion festgestellt werden. Die säulenchromatographische Reinigung (siehe Versuch 8 Seite 28) des Reaktionsproduktes erübrigte sich, da es beim vorliegenden Versuch schon beim Erkalten der Reaktionslösung bzw. deren Einengen um 1/3 des Volumens in Form tiefdunkelroter Nadeln kristallisierte. Nach dem Waschen mit H_2O , Äthanol und wenig Äther

erhielten wir das Kondensat (IV) in dunkelroten Nadeln mit dem Schmelzpunkt 174 - 175 °C. Ausbeute: 58,7 % d. Th.

e) Darstellung des 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-hydroxy-phenyläthyl-1,4-naphthochinons (V)



Wir erhielten die Verbindung (V), indem wir den Benzylrest der Substanz (IV) (Seite 28) als Toluol abhydrierten, wobei allerdings auch die Stilbendoppelbindung mithydriert wurde:



Im einzelnen wurde dieser Versuch folgendermaßen durchgeführt:

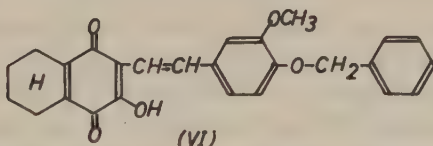
Wir lösten das 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-naphthochinon in Methanol und hydrierten mit Palladiummohr als Katalysator bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme.

Nach Beendigung der Reaktion war die ursprünglich rote Lösung farblos geworden und hatte eine drei Molen entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Bei der Filtration vom Katalysator färbte sich das Filtrat gelb und schied bei der Oxydation mit FeCl_3 Lösung gelbe Kristalle ab, deren Analysenwert mit der berechneten Zusammensetzung der Substanz (V) übereinstimmten. Die Ausbeute betrug 72,4 % d. Th.
 $\text{Fp} = 163^\circ\text{C}.$

Interessant ist der Farbwechsel, der bei der Hydrierung von (IV) zu (V) eintritt. Während Substanz (IV) aufgrund der Konjugation seiner Doppelbindung tiefrot ist, entspricht das gelbe Hydrierungsprodukt (V) in seiner Farbe dem 2-Hydroxy-(1,4)-naphthochinon (Lawson), was auf die Aufhebung der Konjugation durch Hydrierung der Stilbendoppelbindung zurückzuführen ist. Auch hinsichtlich der roten Alkalireaktion zeigt das Hydrierungsprodukt dasselbe Verhalten wie Lawson.

Leider gelang es auf diesem Wege nicht die gewünschte Hydroxy-stilben-verbindung zu erhalten, sondern nur die dem Dihydropiceatannol ähnliche Verbindung. Für die Stilbenverbindung müßte der freie Hydroxy-phenylacetaldehyd eingesetzt werden, d. h. der Benzylrest vor der Stilbenkondensation abhydriert werden. Entsprechende Versuche sind bisher jedoch gescheitert.

f) Darstellung von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-tetralinchinon (VI)



Das Reaktionsmedium und die Reaktionsbedingungen entsprechen denjenigen des Versuches d (Seite 28) mit dem Unterschied, daß wir wegen der Zersetzlichkeit des 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinons die Reihenfolge der Zugabe zum heißen Eisessig umkehrten.

Wir lösten also zuerst etwa 1 1/2 Teile 4-Benzyloxy-3-methoxy-phenylglycidsaures Natrium portionsweise in 80 Grad heißem Eisessig, wobei CO₂ entwich und fügten dann etwa einen Teil 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon ebenfalls in kleinen Portionen zu. Es entstand nach etwa einer Stunde Reaktionszeit bei 80 °C und anschließendem Stehen über Nacht die erwartete tiefdunkelrote Lösung, die eine geringe Menge

an dunkelroten bis schwarzen Kristallen abgesondert.

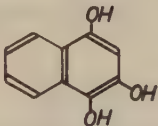
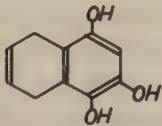
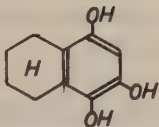
5. Identifizierung eines Piceatannolabbauproduktes und eines natürlichen Glucosides des Fichtenbastes mit synthetischem Material

a) Identifizierung des Piceatannolabbauproduktes

Durch oxydativen Abbau von Pentaacetoxypiceatannol mit KMnO_4 war ein Produkt erhalten worden, das aufgrund seiner Analysenwerte und seines Verhaltens bei der weiteren Oxydation mit HNO_3 zu Adipinsäure als 1,3,4-Trihydroxytetralin angesprochen wurde (W. Grassmann, H. Endres, W. Pauckner 1958).

Obzwar seine Konstitution durch diese Befunde weitgehend belegt war, erschien es uns dienlich, eine endgültige Bestätigung durch Mischschmelzpunktsbestimmung und UV optischen Vergleich mit synthetischem Material herbeizuführen. Wir stellten zum Vergleich neben dem 1,3,4-Trihydroxytetralin, auch noch die beiden ähnlich gebauten Phenole 1,3,4-Trihydroxy-5,8-dihydro-naphthalin und 1,3,4-Trihydroxynaphthalin her. Die beiden letzteren Verbindungen waren hinsichtlich der Lage der UV Absorptionsmaxima vom Piceatannolabbauprodukt deutlich unterschieden. Das synthetische 1,3,4-Trihydroxytetralin hingegen zeigte beste Übereinstimmung in der Lage der Spektralbänder. (Siehe Tabelle S. 33).

UV spektroskopische Daten von 1,3,4-Trihydroxynaphthalin, 1,3,4-Trihydroxy-5,8-dihydronaphthalin, 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin, Piceatannolabbauprodukt und natürlichem Glucosid (Beschreibung siehe unten) in absolutem Alkohol.

Substanz	λ max.	$\log \epsilon$ max.
	202	3,95
	241,5	4,20
	249	4,31
	270	4,32
	330	3,51
	205	4,06
	265	3,82
	205	3,97
	272,5	4,18
Piceatannolabbau- produkt	205	4,01
	273	4,15
Aglucon aus nativem Glucosid	205	4,00
	273	4,13

Zur Mischschmelzpunktsbestimmung verwendeten wir nicht das 1,3,4-Trihydroxytetralin selbst, welches nicht scharf schmilzt, sondern dessen Acetylierungsprodukt 1,3,4-Triacetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin und stellten mit dem acetyliertem Piceatannolabbauprodukt keine Depression fest. (Siehe Identifizierungsschema Seite 34).

Der Mischschmelzpunkt mit den beiden anderen acetylierten

Trihydroxyverbindungen zeigte eine deutliche Erniedrigung.

b) Identifizierung des nativen, durch Essigesterextraktion aus Fichtenbast isolierten Glucosides

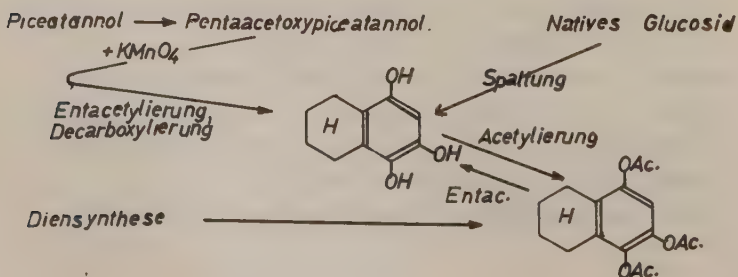
Im Verlauf der Untersuchungen am Essigesterextrakt des Fichtenbastes gelang es H. Endres und K. Merkle (1961) durch Säulenchromatographie an Polyamid neben den schon früher beschriebenen Piceatannolglucosiden eine schnelllaufende Substanz zu eluieren, die sich als papierchromatographisch einheitlich erwies.

Sie enthielt 48 % glucosidisch gebundene Glucose, nach deren Abspaltung ein amorphes Aglucon erhalten wurde.

Das gelbliche Aglucon zeigte sowohl hinsichtlich des R_f Wertes in verschiedenen Lösungsmitteln als auch hinsichtlich der Lage der Extinktionsmaxima im ultravioletten Licht mit dem von Piceatannol durch Abbau erhaltenen Produkt und synthetischem 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin vollkommene Übereinstimmung (Siehe Tabelle der UV spektroskopischen Daten auf Seite 33).

Die endgültige Sicherstellung der Struktur gelang jedoch auch in diesem Falle erst nach Heranziehung der synthetischen 1,3,4-Triacetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalins, das mit dem acetyliertem Aglucon keine Depression ergab.

Formelschema Nr 3 zur Identifizierung des Piceatannolabbauproduktes und des nativen Glucosides durch Mischschmelzpunktbestimmung mit synthetischem Material



III. Experimenteller Teil



Synthese der drei Trihydroxyverbindungen
1,3,4-Trihydroxynaphthalin,
1,3,4-Trihydroxy-5,8-dihydronaphthalin,
und
1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-
naphthalin

1. 1,3,4-Trihydroxynaphthalin:

1,6 g 1,3,4-Triacetoxynaphthalin hergestellt durch Dien-synthese (L. Fieser 1948) wurden in 50 ml Äthanol suspendiert und in der obigen Apparatur verseift. Die Apparatur wurde eine halbe Stunde mit Stickstoff durchspült und die Mischung auf etwa 60-70 °C gebracht. Zur Hydrolyse wurden sodann 15 ml Wasser und 10 ml konzentrierte Salzsäure zugefügt. Die Hydrolyse, während welcher leicht erwärmt wurde, war nach 2 Stunden beendet, was am Verschwinden des Ausgangsmaterials und der Wasserlöslichkeit einer Probe zu erkennen war.

Die klare, leicht gelb gefärbte Lösung wurde nun, ohne die Apparatur zu öffnen, i. Vak. auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der hellgraue Rückstand wurde sodann aus viel (300 ml) Benzol umkristallisiert, wobei die Berührung mit Luftsauerstoff so gut wie möglich vermieden wurde.

Ausbeute: 0,4 g (43 % d. Th.) Die blaßgelbe Substanz wird oberhalb von etwa 120 °C dunkelgrau und schmilzt bei 153-154 °C; sie löst sich gut in Wasser, Äthanol und Methanol, schwer in Benzol.

Bruttoformel: $C_{10}H_8O_3$

Molekulargewicht: 176,2

% C gef. = 68,19 % C theor. = 68,17

% H gef. = 4,78 % H theor. = 4,57

2. 1,3,4-Trihydroxy-5,8-dihydronaphthalin:

1,65 g 1,3,4-Triacetoxy-5,8-dihydronaphthalin nach L. Fieser wurden wie oben beschrieben hydrolysiert und aufgearbeitet. Das hellgelbe Produkt wurde aus viel Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,48 g (40 % d. Th.) Die Substanz zersetzt sich ebenfalls oberhalb 120 °C unter Dunkelfärbung. Auch in den Löslichkeitseigenschaften gleicht sie der vollaromatischen Verbindung.

Bruttoformel: $C_{10}H_{10}O_3$

Molekulargewicht: 178,2

% C gef. = 67,10 % C theor. = 67,41

% H gef. = 5,70 % H theor. = 5,65

3. 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin aus
1,3,4-Triacetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin

a) 1,3,4-Triacetoxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin:

50 mg Platindioxyd wurden in 50 ml Äthanol suspendiert und mit Wasserstoff aktiviert, bis die Wasserstoffaufnahme beendet war. Sodann wurden 4 g 1,3,4-Triacetoxy-5,8-dihydronaphthalin Fp: 124-125 °C (hergestellt nach L. Fieser) im Hydrierkolben gelöst. Der Fortgang der Hydrierung zeigte sich in der Ausscheidung des Tetrahydrotriacetats. Die Hydrierung war nach etwa einer viertel Stunde und nach Aufnahme der einer Doppelbindung entsprechenden Menge Wasserstoff beendet.

Es wurde erhitzt und filtriert. Aus dem manchmal gelb, manchmal rot gefärbten Filtrat, welches offenbar geringe Mengen an freier Trihydroxyverbindung enthält, schieden sich beim Abkühlen blaßgelbe Nadeln ab.

Nach dem Absaugen wurde aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,5 g (60 % d. Th.) Fp: 140-141 °C

Farblose Nadeln.

Bruttoformel: $C_{16}H_{18}O_6$

Molekulargewicht: 306,3

% C gef. = 62,89 % C theor. = 62,73

% H gef. = 5,73 % H theor. = 5,92

Der Mischschmelzpunkt mit einem aus 5,6,7,8-Tetrahydronaphthochinon-1,4 (hergestellt nach Bamberger) durch Acetylierung nach Thiele und Winter erhaltenen Produkt war ohne Depression.

b) 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin:

1,2 g Triacetylverbindung, hergestellt nach obiger Methode wurden wie zur Herstellung von Trihydroxynaphthalin beschrieben, hydrolysiert und aufgearbeitet. Das weiße, asbestartige, voluminöse Produkt wurde aus viel Benzol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,38 g (46 % d. Th.) Die Substanz zersetzte sich oberhalb etwa 135 °C unter Dunkelfärbung.

Löslichkeitseigenschaften: gut löslich in Wasser, Alkohol und Methanol, schlecht löslich in Benzol. Die Beständigkeit ist im Vergleich zu den beiden andern beschriebenen Trihydroxyverbindungen am größten. Die Substanz kann mehrere Wochen aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern.

Bruttoformel: $C_{10}H_{12}O_3$

Molekulargewicht: 180,2

% C gef. = 66,52 % C theor. = 66,64

% H gef. = 6,85 % H theor. = 6,71

UV spektroskopische Daten siehe Kapitel II, 5 (Seite 33)

Herstellung der drei Hydroxychinone 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson), 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon und 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon.

a) 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon: (L. Fieser 1948)

Die Herstellung des Präparates erfolgte in der auf Seite 35 abgebildeten Verseifungsapparatur. 30,2 g Triacetoxynaphthalin (hergestellt nach Fieser) wurden in 200 ml Äthanol suspendiert und die Apparatur durch Hindurchleiten von N_2 , der vorher eine alkalische Pyrogallollösung passierte, sauerstofffrei gemacht. Nach etwa einer halben Stunde wurden 70 ml der genannten 25%igen Natronlauge zugetropft, wobei sich die zuvor farblose Lösung dunkelgelb bis braun färbte. Nach etwa einer weiteren halben Stunde war die Hydrolyse beendet, die Lösung wurde mit einem Gemisch von 65 ml 36%iger Salzsäure in 150 ml Wasser angesäuert, kurz erhitzt und mit einem Gemisch von 65 g $FeCl_3$ Hydrat und 22 ml 36%iger Salzsäure in 100 ml Wasser oxydiert. Das Hydroxychinon schied sich sofort in Form eines hellgelben Kristallbreies ab. Es wurde nach dem Kühlen abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 16,15 g (93 % d. Th.) Fp: 190-191 °C.

Die Substanz ist durch ein rotes Natriumsalz und beinahe unbegrenzte Stabilität ausgezeichnet.

b) 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon: (L. Fieser 1948)

Behandlung und Aufarbeitung erfolgt in genau der gleichen Weise wie beim 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon beschrieben, mit dem einen Unterschied, daß die Oxydation mit Eisenchlorid in der Kälte vorgenommen wurde.

Ausgangsmaterial: 15 g 5,8-Dihydro-1,3,4-triacetoxynaphthalin in 100 ml Äthanol. (Fp: 125-126 °C)

Verseifung: 35 ml 25%ige NaOH

Ansäuern: 32,5 ml 36%ige HCl in 75 ml des H₂O

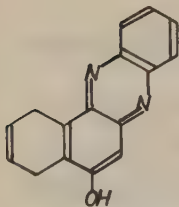
Oxydation: 32,5 g FeCl₃ Hydrat + 11 ml 36%ige HCl + 50 ml H₂O

Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol oder noch besser aus Tetrachloräthan wurden dunkelgelbe Prismen erhalten.

Ausbeute: 5,3 g (61,06 % d. Th.) Fp: 160 °C

Auch diese Substanz ergibt rote Lösungen beim Zufügen von NaOH. Sie ist nicht mehr so beständig wie Lawson, was sich durch eine allmähliche Verfärbung (Dunkel) anzeigt.

Herstellung des Phenazins aus 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon



Etwa 50 mg 5,8-Dihydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinon wurden in 25 ml 80%iger Essigsäure gelöst und bei etwa 10 °C mit einer ebenso gekühlten Lösung von ca. 40 mg o-Phenylen-diamin in 80%igem Eisessig versetzt. Die Lösung nahm zunächst eine rote Farbe an und trübte sich sodann nach etwa einer viertel Stunde unter Ausscheidung eines gelben Niederschlages. Er wurde nach dem Absaugen aus viel Äthanol Methanol 1 : 1 umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt oberhalb 260 °C.
Die Substanz ist in allen gängigen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich.

Analyse:

Bruttoformel: $C_{16}H_{12}ON_2$

Molekulargewicht: 248,24

% C gef. = 77,32 % C theor. = 77,41

% H gef. = 4,47 % H theor. = 4,84

c) 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon:

Vom 5,6,7,8-Tetrahydro-1,3,4-triacetoxynaphthalin aus:

7,5 g obengenannter Triacetoxyverbindung Fp = 140 °C wurden in 50 ml Äthanol suspendiert und wie bei den schon beschriebenen Hydroxychinonen behandelt.

Verseifung: 17,5 ml 25%ige NaOH

Ansäuern: 16,2 ml 36%ige HCl in 37,5 ml H₂O

Oxydation: in der Kälte mit 16,2 g FeCl₃ Hexahydrat
+ 5,5 ml 36%ige HCl + 25 ml H₂O

Die bei der Oxydation ausfallende Substanz hat nicht immer das gleiche Aussehen. Es wurden dabei hellgelbe bis dunkelgelbe Hydroxychinone erhalten.

Ausbeute: 3,4 g (78,5 % d. Th.) Fp: 135-138 °C

Fp nach Skita: 137-138 °C

Nach Umkristallisation aus Äthanol erhält man dunkelgelbe Prismen mit dem Schmelzpunkt 139 °C.

Die Substanz ist recht unbeständig und färbt sich innerhalb weniger Tage dunkel. Sie bildet himbeerrote Na-Salzlösungen.

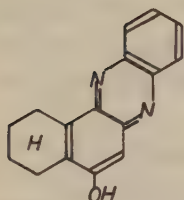
Bruttoformel: $C_{10}H_{10}O_3$

Molekulargewicht: 178,18

% C gef. = 67,68 % C theor. = 67,41

% H gef. = 5,68 % H theor. = 5,65

Herstellung des Phenazins aus 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon:



50 mg obengenannter Substanz wurden wie auf Seite 39 beschrieben mit der gleichen Menge o-Phenylendiamin in 80%igem Eisessig bei etwa 10 °C umgesetzt. Das nach kurzer Zeit ausgefallene Phenazin wurde abgesaugt und in der Weise rekristallisiert, daß es zunächst in sehr viel (etwa 300 ccm Äthanol) gelöst wurde und auf etwa 2/3 wieder eingeengt wurde. Nach mehreren Tagen schieden sich orangegelbe Kristalle ab.

Fp: oberhalb 250 °C Ausbeute: etwa 20 mg.

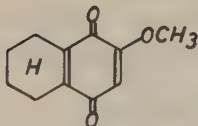
Bruttoformel: $C_{16}H_{14}ON_2$

Molekulargewicht: 250,29

% C gef. = 76,24 % C theor. = 76,75

% H gef. = 5,56 % H theor. = 5,63

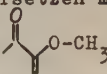
5. Herstellung von 2-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon:



Die Methylierung des 5,6,7,8-Tetrahydro-2-hydroxy-1,4-naphthochinons erfolgte nach der "Diazald" Methode, d. h. mittels Diazomethan hergestellt aus N-Methyl-N-Nitroso-p-Toluolsulfonamid. (Rec. trav. chim 73.229 1954) (Ph. D. thesis of Dr. Th. J. De Boer, Groningen 1953)

0,5 g 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon wurden in einem Kolben, der als Vorlage zu einer Destillationsbrücke diente und auf 0 °C gekühlt war in 80 ml Äther gelöst. Im Destillierkolben wurden 5 g KOH in 8 ml Wasser und 25 ml 95%igem Äthanol gelöst und die Mischung im Wasserbad auf 65 °C erhitzt. Sodann wurde eine Lösung von 21,5 g Diazald in 130 ml Äther im Verlauf einer halben Stunde zugetropft und zwar in der Weise, daß die Zutropfgeschwindigkeit der Destilliergeschwindigkeit entsprach. Nach Verbrauch der Diazaldlösung wurden nochmals 20 ml Äther zugefügt und solange weiterdestilliert bis der übergelassene Äther farblos war.

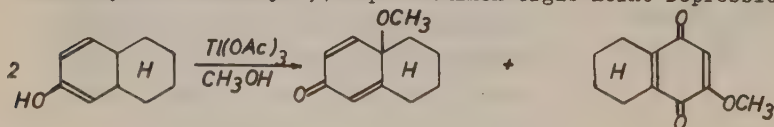
Die dabei gebildete Diazomethanmenge war etwa 3 g. Nach Beendigung der Diazomethanentwicklung blieb der Reaktionskolben noch 6 Stunden stehen. Die Methylierung war danach beendet, was am Ausbleiben der sofortigen Rotfärbung einer Probe beim Versetzen mit verdünntem Alkali zu erkennen war.

Die Anordnung  verhält sich wie ein Ester und ist mit NaOH spaltbar, so daß nach einiger Zeit doch eine Rotfärbung auftritt.

Die Reaktionslösung wurde nun mit Essigsäure solange angesäuert, bis sie keinen Stickstoff mehr entwickelte, d. h. alles überschüssige Diazomethan zersetzt war. Sodann wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand zwei mal aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 0,21 g (38,9 % d. Th.) Fp: 170-171 °C

Der Mischschmelzpunkt mit einem, von F. Latrell (unveröffentlicht) auf folgendem Wege als Nebenprodukt erhaltenen 5,6,7,8-Tetrahydro-2-methoxy-1,4-naphthochinon ergab keine Depression:



Auch die IR-Spektren beider auf verschiedenen Wegen hergestellten 2-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinone zeigten vollkommene Übereinstimmung (siehe Seite 45).

Bruttoformel: $C_{11}H_{12}O_3$

Molekulargewicht: 192,3

% C gef. = 69,10 % C theor. = 68,74

% H gef. = 6,30 % H theor. = 6,29

6. UV-Spektren der drei Hydroxychinone 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon, 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon sowie des 2-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinons.

Sämtliche innerhalb des experimentellen Teils gezeigten UV-Spektren wurden am Beckman DU UV Spektrometer mithilfe dreier Konzentrationen gemessen. Dadurch ist es möglich die kleinen sonst nicht erfaßbaren Maxima und Minima zu ermitteln. Die Messung des Spektrums geht in der Weise vor sich, daß aus den drei verschiedenen Messreihen die jeweils brauchbaren Extinktionen zwischen 0,6 und 1,5 herausgegriffen werden. Die Messung der großen Peaks erfolgte mit kleinen, die der kleinen Peaks mit großen Konzentrationen. Aus den drei Messreihen ergibt sich durch Berechnung je einer molaren Extinktion mithilfe einer logarithmischen Zeichenschablone ein einheitliches Spektrum.

a) 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon:

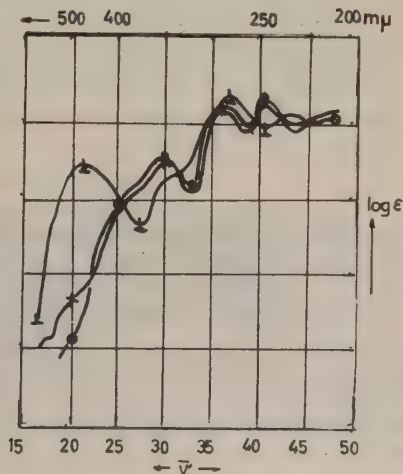
x-x-xx-x = in Äthanol

o--o--o = salzsauer

l--l--l = alkalisch (NaOH)

Lage der Maxima m

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
	log		log		log
248	4,22	250	4,35	230	4,139
276,5	4,19	275,5	4,18	271	4,423
330	3,46	334	3,55	462,5	3,462



b) 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-Naphthochinon:

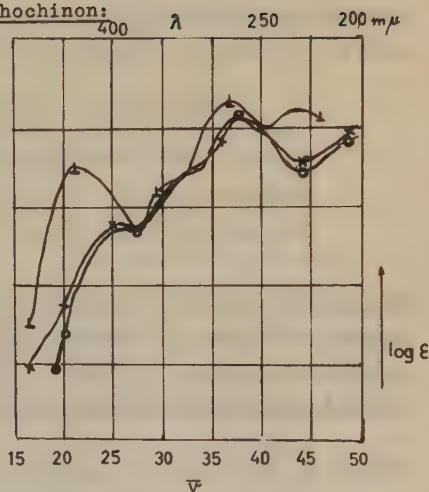
x-x-x-x = in Äthanol

o--o--o = in HCl

l--l--l = in NaOH

Lage der Maxima $m\mu$

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
266	4,10	265	4,08	229	4,184
387	2,77	-	-	271,1	4,332
				468	3,49



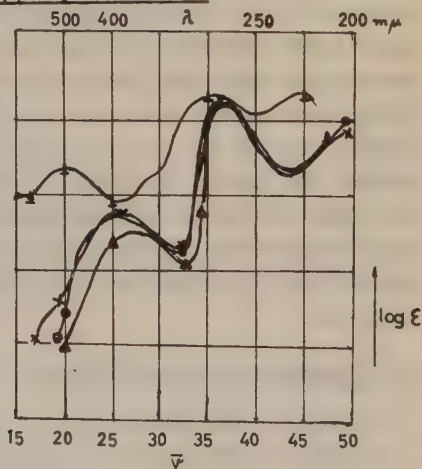
c) 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon:

x--x--x = in Äthanol

o--o--o = in HCl

l--l--l = in NaOH

Δ--Δ--Δ = in Cyclohexan



Lage der Maxima $m\mu$

in Äthanol		salzsauer		alkalisch		in Cyclohexan	
λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
278	4,167	277,5	4,198	225	4,34	270	4,20
389	2,69	388	2,69	283	4,29	365	2,57
				490	3,37		

d) 2-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon:

x--x--x--x = in Äthanol

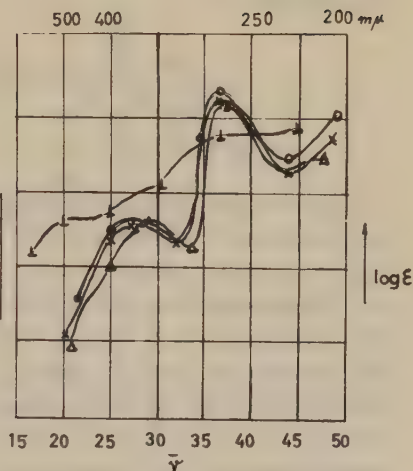
o--o--o--o = in HCl

┴--┴--┴--┴ = in NaOH

Δ--Δ--Δ--Δ = in Cyclohexan

Lage der Maxima $m\mu$

in Äthanol		salzsauer		alkalisch		in Cyclohexan	
λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
273	4,233	272	4,227	270	3,792	266	4,25
355	2,662	363	2,65	-	-	342	2,643



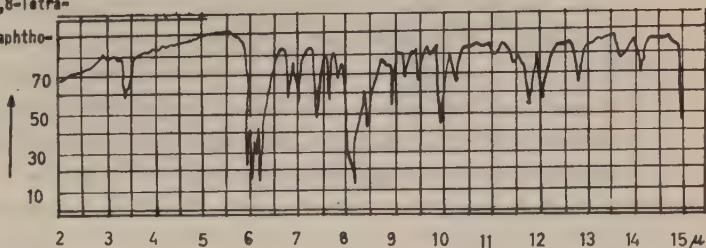
e) IR-Spektrum von 2-Methoxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon (I)

Zum Vergleich das IR Spektrum derselben von Latrell hergestellten

Substanz (II)

IR Spektrum von 5,6,7,8-Tetra-
hydro-2-methoxy-1,4-naphtho-
chinon
(in KBr)

Durchlässigkeit %



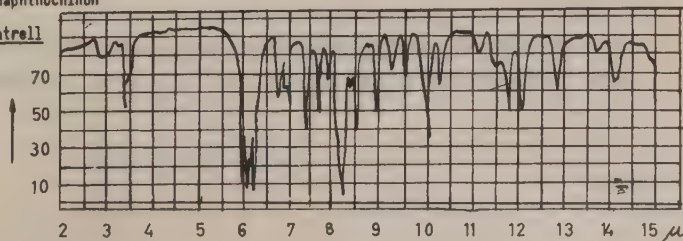
IR Spektrum von 5,6,7,8-Tetra-

hydro-2-methoxy-1,4-naphthochinon

hergestellt von F. Latrell

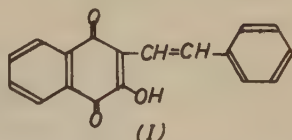
(in KBr)

Durchlässigkeit %



(II)

7) Synthese des 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-naphthochinons
(I) (Hooker)



In einem 100 ml Erlenmeyerkolben wurden 2 g 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon in 35 ml Eisessig bei 80 °C gelöst und nach Zugabe von 6 ml 36%iger HCl mit 136 ml einer 50%igen Lösung von Phenylacetaldehyd in Phthalsäurediäthylester versetzt. Die Lösung nahm nach wenigen Minuten eine rote Färbung an. Die Reaktion war nach 20 Minuten beendet. Das Reaktionsgemisch wurde in 300 ml dest. Wasser eingegossen und blieb einige Stunden im Dunkeln stehen. Danach wurde der wässrige Überstand abdekantiert und der dunkelrote ölige Rückstand in 100 ml Benzol aufgenommen. Die rotbraune Benzollösung wurde sodann mit 200 ml 1%iger Natronlauge extrahiert wobei eine tiefviolette Lösung entstand, welche beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen feinkristallinen orangeroten Niederschlag ausschied. Dieser wurde durch einen Papierfilter abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde das getrocknete Produkt in einem 100 ml Soxhlet etwa 3 Stunden mit Petroläther extrahiert. Es hinterblieb in der Hülse ein graubrauner erdiger Rückstand, der verworfen wurde, während der nun schön rote Petrolätherextrakt im Vakuum zur Trockne gebracht, nach dem Umkristallisieren aus Äthanol blutrote Kristalle mit dem Schmelzpunkt 166 °C lieferte. Der von S. Hooker angegebene Schmelzpunkt für diese Substanz beläuft sich auf 166,5 °C.

Ausbeute: 1,15 g (36 % d. Th.)

Nachdem sich das von Hooker hergestellte Produkt als analysenrein erwiesen hatte, erübrigte sich die C-H Bestimmung.

UV Spektrum von 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-naphthochinon

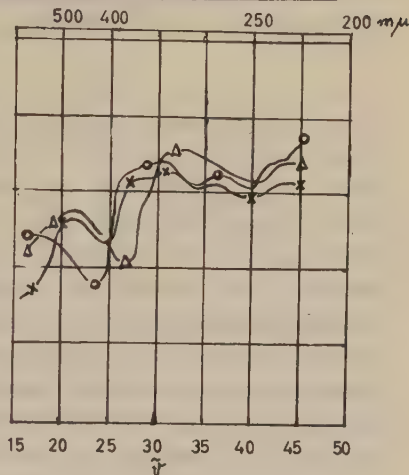
x--x--x = in Äthanol

Δ -- Δ -- Δ = salzsauer

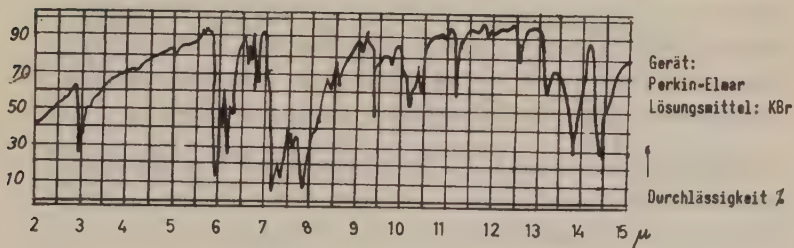
O--O--O = alkalisch (NaOH)

Lage der Maxima $m\mu$

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
230	4,187	226	4,477		
278	4,18			276	4,285
326	4,303	310	4,60	333	4,432
472	3,662	474	3,708		



IR Spektrum von 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-naphthochinon



8) Versuch zur Kondensation von 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon mit Phenylacetaldehyd:

500 mg 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon wurden in 10 ml Eisessig suspendiert und nacheinander mit 1 ml 36%iger HCl und 3 ml Phenylacetaldehyd in 50%iger Lösung (Phthalsäurediäthylester als Stabilisator) versetzt. Wegen der Zersetzlichkeit des Hydroxychinons in heißem Eisessig wurde das Gemisch 15 Stunden lang nur auf 40 °C gehalten. Nach Verstreichen dieser Zeit wurde das rote Reaktionsgemisch in 150 ml dest. Wasser eingegossen und mehrere Stunden sich selbst überlassen (im Dunkeln). Danach wurde der wässrige Überstand abdekantiert und verworfen. Der ölige Rückstand wurde in 150 ml Petroläther Kp 50-70 °C - Benzol 1 : 1 gelöst und mit 200 ml 1%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei schied sich eine beträchtliche Menge Substanz in braunen amorphen Flocken aus. Nach Filtration wurde die tiefviolette Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert wobei unter Ausscheidung eines roten Niederschlages die Farbe der Lösung nach orangerot umschlug. Der Niederschlag wurde sodann filtriert und 3 Stunden im Soxhlet mit Petroläther Kp 50-70 °C extrahiert. Die in der Hülse zurückbleibende graue, erdige Substanz wurde verworfen, die in der roten Lösung befindliche Substanz nach dem Eindampfen im Vakuum isoliert.

Durch Umkristallisieren aus Äthanol-Wasser 1 : 1 und nochmals aus Cyclohexan wurden leuchtend rote Kristalle erhalten, die einen Schmelzpunkt von 166 °C aufwiesen.

Ausbeute: 140 mg (17,7 % bezogen auf Hydroxychinon)

Mischschmelzpunkt mit einem aus 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson) und Phenylacetaldehyd nach Hooker hergestellten Kondensat (Fp = 166,5) ergab keine Depression.

Umsetzung von 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon
im Blindversuch

500 mg obengenannter Substanz wurden mit 10 ml Eisessig suspendiert und mit einem ml konzentrierter 36%iger Salzsäure versetzt. Das Gemisch blieb 15 Stunden bei 40 °C stehen. Danach wurde in 150 ml dest. H₂O eingegossen und nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln von den ausgeschiedenen violettgrauen Flocken abfiltriert.

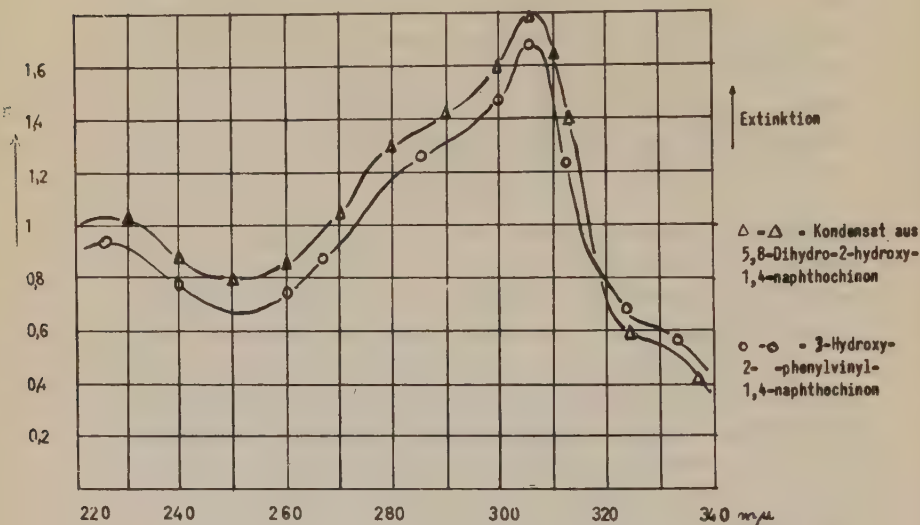
Das Filtrat wurde mit 150 ml einer Mischung von Petroläther-Benzol 1 : 1 geschüttelt, wobei der Extrakt eine schwach gelbe Farbe annahm. Er wurde sodann mit 100 ml 1%iger Natronlauge ausgezogen wobei die Farbe sofort von gelb nach intensiv rot umschlug. Beim darauffolgenden Ansäuern mit verd. HCl schlug die Farbe wieder nach gelb um und die Lösung schied eine geringe Menge eines gelben feinkristallinen Produktes aus. Es wurde filtriert und aus Äthanol umkristallisiert.

Es wurden etwa 10 mg einer dunkelgelben Substanz mit dem Schmelzpunkt 188-190 °C erhalten.

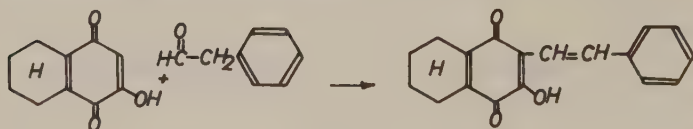
Mischschmelzpunkt mit Lawson (Fp = 190 °C) ergab keine Depression.

Der violettgraue Rückstand wurde genau wie das Filtrat behandelt. Hier gelang es nicht irgendeine kristalline Substanz zu isolieren.

UV spektroskopischer Vergleich der aus 2-Hydroxy-5,8-dihydro-1,4-naphthochinon und 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson) mit Phenylacetaldehyd erhaltenen Kondensate



9) Kondensation des 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinons mit Phenylacetaldehyd



1 g des genannten Hydroxychinons vom Fp 139 °C wurde in 30 ml Eisessig gelöst. Die gelbe Lösung wurde mit 5 ml Phenylacetaldehyd (in 50%iger Lösung stabilisiert in Phthalsäuredimethylester) versetzt und die Mischung 15 Minuten lang auf 90 °C erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung nahm dabei sehr schnell eine tiefrote Farbe an. Nach dem Erkalten und Eindampfen auf wenige ccm wurde das Gemisch auf eine Säule des Durchmessers 6 cm, die bis zu einer Höhe von 40 cm mit acetyliertem Perlonpulver gefüllt war, aufgetragen.

Zuerst wurde bis zum Verschwinden der Acidität mit dest. Wasser gewaschen wofür etwa 2,5 l erforderlich waren. Hierdurch wird nicht nur die Essigsäure, sondern auch weitgehend Phthalsäuredimethylester eluiert. Sodann wurde das Lösungsmittel zugunsten von 50%igem Methanol gewechselt, wodurch eine Auftrennung in zwei Farbkomponenten erreicht wird.

Die untere gelbe Zone ist nicht umgesetztes Hydroxychinon und wurde nach der Elution an der himbeerroten Farbe im alkalischen Milieu erkannt. Die darüber gelagerte rot gefärbte Zone besteht aus dem Kondensat. Die Elution mit 50%igem Methanol wird solange fortgesetzt, bis die untere gelbe Zone die Säule verlassen hat, wozu etwa 3 l benötigt werden. Die obere Zone hat sich unterdessen aufgrund ihres kleineren R_f Wertes nur wenig fortbewegt und wird anschließend mit reinem Methanol (2-3 l) herausgewaschen. Das Eluat ist säure-basefarbver-sibel rot $\rightleftharpoons$ violett.

Zur weiteren Reinigung wurde der beschriebene Reinigungsgang an einer kleineren (3 cm Durchmesser) mit acetyliertem Perlon gefüllten Säule in der Weise wiederholt, daß durch Elution mit 50%igem Methanol bis zur Entfernung noch anhaftender gelber Anteile gewaschen wurde. Die nunmehr mit reinem Methanol eluierte Waschflüssigkeit (300 ml) wurde im Vakuum mit Hilfe eines Wasserbades zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein braunroter amorpher Rückstand, der durch Extraktion mit Petroläther im Soxhlet in einen graubraunen unlöslichen Rückstand und eine klare schön rot gefärbte Lösung zerlegt wurde. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde im Vakuum eingedampft. Der fast schwarz aussehende Rückstand wurde aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: ca. 100 mg, Fp: 127-130 °C (tiefdunkelrote Nadeln).

Analyse:

% C gef. = 76,93	% C theor. = 77,12
% H gef. = 6,27	% H theor. = 5,71

UV Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-phenylvinyl-1,4-tetralin-
chinon (III)

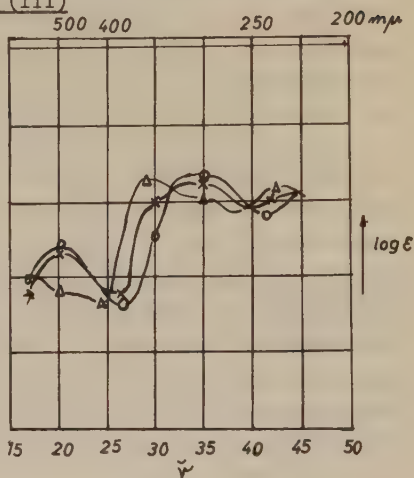
x--x--x = in Äthanol

o--o--o = salzsauer

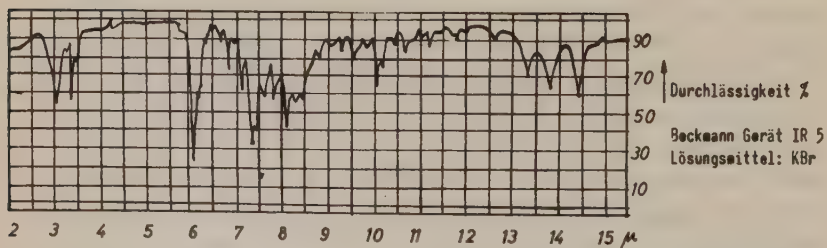
Δ--Δ--Δ = alkalisch (NaOH)

Lage der Maxima mμ

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε
290	4,217	288	4,363	235	4,198
496	3,322	498	3,363	339	4,28



IR Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-phenylvinyl-1,4-tetralin-
chinon (III)



10) Herstellung von 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd
(Homovanillinbenzyläther) durch Darzens Kondensation

a) Benzylisierung der Hydroxygruppe des Vanillins

Die Vorschrift von C. Schöpf und Mitarbeiter (1940) zur Benzylisierung des Protocatechualdehyds wurde auf die Benzylisierung des Vanillins übertragen:



In einem Dreihalskolben, versehen mit KPG Rührer und Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr werden 15,2 g Vanillin (DAB 6, Boehringer und Sohn) in 100 ml absolutem Methanol gelöst, nacheinander mit 10,4 g wasserfreier Pottasche (K_2CO_3) und 13 g Benzylchlorid versetzt, und 6 Stunden auf dem elektrischen Heizpilz mit Stufe I benzyliert.

Danach wird die rotbraune Lösung noch heiß vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und mithilfe eines Glasstabes nach dem Erkalten angekratzt.

Nach kurzer Zeit (1-2 Stunden) hat sich eine ansehnliche Menge an gut ausgeprägten gelblichen Kristallen abgeschieden, die nach dem Absaugen in verdünnter Natronlauge etwa 1/4 Stunde gerührt werden (nicht umgesetztes Vanillin ist darin löslich) und nach nochmaligem Absaugen auf der Nutsche mit destilliertem Wasser alkalifrei gewaschen werden. Sodann wird aus Äthanol umkristallisiert, wobei schöne, leicht gelbliche, rhombische Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 21,2 g (87,6 % d. Th.) Fp: 62-64 °C

Fp (nach Beilstein) 63-64 °C

Bruttoformel: $C_{15}H_{14}O_3$

Molekulargewicht: 242,26

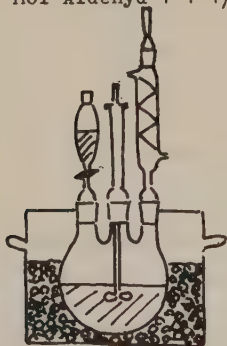
% C gef. = 74,05 % C theor. = 74,36

% H gef. = 5,83 % H theor. = 5,82

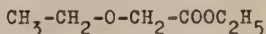
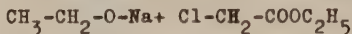
b) Umsetzung von 3-Methoxy-4-benzyloxy-benzaldehyd (Vanillinbenzyläther) zu 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsäureäthylester durch Darzens Kondensation

Umgesetzte Mengen:

1 Mol Aldehyd + 1 1/2 Mol Cl-essigester + 1 1/2 Mol Na-Äthylat



Zur Kompensation der Nebenreaktion:



In einem, mit KPG Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler (mit $CaCl_2$ Rohr) versehenen 500 ml Dreihalskolben werden bei Zimmertemperatur 3,45 g feingeschnittenes Natrium mit etwa 50 ml absolutem Äthanol unter Rühren zu Äthylat umgesetzt. Die Reaktion kommt anfangs schnell in Gang, benötigt aber schließlich doch mehrere Stunden. Nach Auflösung der letzten Na-Reste wird der Kolben in eine Eis-Kochsalzmischung gestellt und auf $-10^\circ C$ abgekühlt. Sodann läßt man ein Gemisch (Lösung) von 24,2 g (0,1 Mol) Vanillinbenzyläther und 18,37 g (0,15 Mol) Chloressigsäureäthylester in 300 ml abs. Äther innerhalb etwa einer Stunde derart zutropfen, daß die Temperatur nicht über $0^\circ C$ steigt. Nach Verbrauch der letzten im Tropftrichter befindlichen Anteile Lösung wird außerhalb des Kältebades noch

eine Stunde weitergerührt und der Kolben bis zum Erreichen der Zimmertemperatur stehen gelassen. Schon während des Rührens scheidet sich eine weiße dicke Paste ab, die nach dem Auftauen auf Zimmertemperatur abgesaugt, im 2 l-Becherglas mit etwa 1 l Wasser gerührt und nochmals abgesaugt wird. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator wird die Substanz aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 13,8 g (42 % d. Th.) Fp: 82 °C

Bruttoformel: $C_{19}H_{20}O_5$

Molekulargewicht: 328,35

% C gef. = 68,76 % C theor. = 69,46

% H gef. = 6,12 % H theor. = 6,14

c) Verseifung des 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsäureäthylesters zum 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsäurem-Na

13,2 g 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsäureäthylester wurden im 2 l-Becherglas in einer Mischung von 200 ml Äthanol + 100 ml Äther und 10 ml dest. Wasser gelöst. Nach Abkühlung auf 0 °C wurde mit einer aus 0,95 g Na hergestellten Na-Äthylatlösung (etwa 20 ml) versetzt, wobei sich nach etwa einigen Minuten ein voluminöser, gallertiger, weißer Niederschlag ausschied, der abgenutscht, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet wurde.

Ausbeute: 11,34 g

Die Substanz ist nicht umkristallisierbar; bei Anwendung der Methode von Loftfield (1950) welcher ein Gemisch von Äthanol-Wasser 1 : 1 benützte tritt Ausscheidung eines gelben Öles ein, welches nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden kann und wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt (3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd) darstellt.

Bruttoformel: $C_{17}H_{15}O_5Na$

Molekulargewicht: 322,29

% C gef. = 63,24 % C theor. = 63,34

% H gef. = 5,08 % H theor. = 4,69

Die Substanz ist in allen gängigen organischen LM unlöslich, sie löst sich jedoch recht gut in Wasser.

d) Decarboxylierung des 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsauren Na zum Aldehyd

100 ml Eisessig wurden in einem 250 ml Rundkolben auf etwa 90 °C erhitzt und sodann portionsweise mit 10 g 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsaurem Natrium versetzt, wobei sich bei jeder Portion spontan unter Aufschäumen CO_2 entwickelte. Nach Eintragung des letzten Anteils wurde noch zwei Stunden bei kochendem Wasserbad weitererhitzt. Es hatte sich nach dieser Zeit eine klare, gelbe Lösung gebildet, welche im Vakuum unter N_2 auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde.

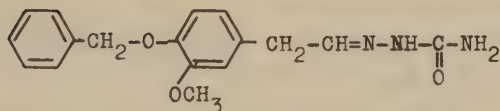
Es hinterblieb eine honigartige mit Kristallen (NaAc) durchsetzte Masse, welche mit Na-Bicarbonatlösung solange geschüttelt wurde, bis sie nicht mehr schäumte, d. h. bis alle anhaftende Essigsäure entfernt war, Sodann wurde mehrmals mit dest. Wasser geschüttelt. Es hinterblieb auf diese Weise ein gelbes Öl, welches nicht kristallisierte.

Ausbeute: 6,9 g (87,3 % d. Th.)

Zur Charakterisierung wurde das Semicarbazon hergestellt: Etwa 500 mg des Na-Gyc. wurden in wenigen ml heißem Eisessigs gelöst und zu einer Lösung von 500 mg Kaliumacetat und 400 mg Semicarbazid Hydrochlorid in einigen (5-10) ml Wasser hinzugefügt. Es scheidet sich sofort ein weißer Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wird. Fp: 188 °C.

Bruttoformel: $C_{17}H_{19}O_3N_3$

Molekulargewicht: 313,34



% C gef. = 65,12 % C theor. = 65,15

% H gef. = 6,00 % H theor. = 6,11

11) Kondensation von 3'-Methoxy-4'-benzyloxy-glycidsaurem Natrium mit Lawson (2-Hydroxy-1,4-naphthochinon) in situ

1,74 g Lawson wurden mit 150 ml Eisessig erhitzt und bei etwa 80 °C mit 4,83 g 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycidsaurem Natrium portionsweise versetzt, wobei spontan CO_2 entwickelt wurde und die zuvor gelbe Lösung innerhalb weniger Minuten nach tiefrot umschlug. Nach einstündiger Reaktionsdauer bei 80 °C wurde im Vakuum auf etwa 2/3 eingedampft wobei das Kondensat direkt als dunkelroter Kristallbrei ausfiel.

Nach dem Absaugen wurde mit etwa 500 ml dest. Wasser, 50 ml Äthanol und wenig Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 2,42 g (58,7 % d. Th.) Fp: 174-175 °C

Bruttoformel: $C_{26}H_{20}O_5$

Molekulargewicht: 412,42

% C gef. = 75,48 % C theor. = 75,71

% H gef. = 4,94 % H theor. = 4,88

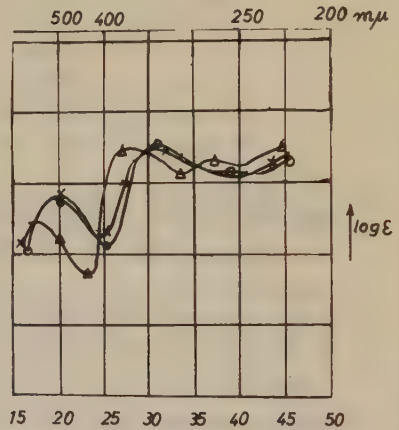
Die Substanz besteht aus tiefdunkelroten Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in den meisten organischen LM mäßig löslich sind und dunkelrote klare Lösungen bilden, die im Alkalischen nach violettblau umschlagen.

UV Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-naphthochinon

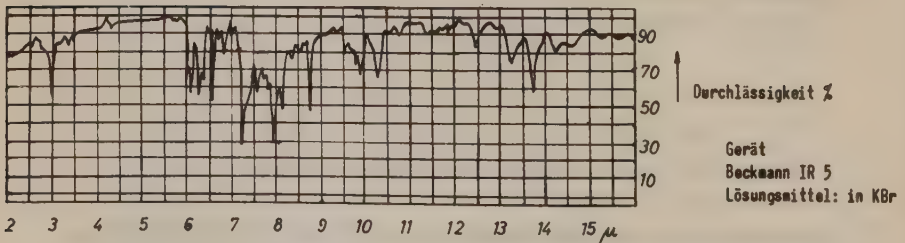
x--x--x--x = in Äthanol
 o--o--o--o = salzsauer
 -- -- -- = alkalisch (NaOH)

Lage der Maxima mμ

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε
330	4,484	322	4,514	276	4,30
510	3,774	502	3,816	358	4,478



IR Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-naphthochinon



12) Katalytische Abhydrierung des Benzylrestes von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-naphthochinon

1 g 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-naphthochinon wurde in ca. 100 ml Methanol gelöst und mittels Palladiummohr (oder Palladiumoxydul) bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Die anfangs tiefrote Lösung war nach der Wasserstoffaufnahme vollkommen farblos und klar geworden. Die aufgenommene Menge Wasserstoff entsprach der Hydrierung der drei im Molekül hydrierbaren Funktionen.

Nach beendeter Hydrierung wurde vom Katalysator abfiltriert, wobei einmal der Geruch von Toluol deutlich wahrgenommen werden konnte und zum andern Gelbfärbung des Filtrates eintrat. (Autoxydation zum Chinon!) Das Filtrat wurde nun mit einer Mischung von 7 g FeCl_3 Hexahydrat und 5 ml konz. 36%iger HCl in 50 ml Wasser versetzt, wobei es sich zunächst dunkelbraun färbte und dann schließlich beim Kratzen gelbe Kristalle ausschied. Dieselben wurden anschließend nach Kühlung im Eisschrank abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: etwa 250 mg Fp: 163 °C

Bruttoformel: $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$

Molekulargewicht: 324,32

% C gef. = 70,60 % C theor. = 70,36

% H gef. = 5,16 % H theor. = 4,97

UV Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-hydroxy-phenyläthyl-1,4-naphthochinon

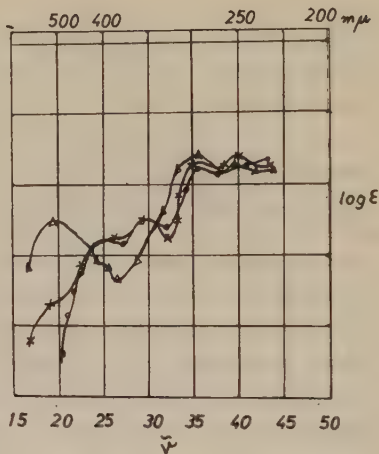
x--x--x--x = in Äthanol

Δ-Δ-Δ-Δ-Δ- = alkalisch (NaOH)

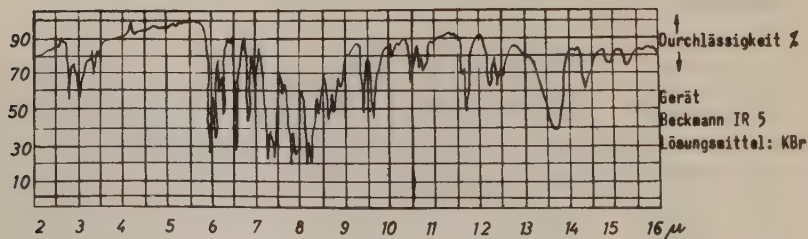
O-O-O-O-O- = salzsauer

Lage der Maxima mμ

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε
254	4,36	250	4,206	240	4,267
282	4,296	282	4,240	255	4,305
339	3,472	338	3,462	279	4,37
				505	3,474



IR Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-hydroxy-phenyläthyl-1,4-naphthochinon



13) Kondensation von 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphtho-
chinon mit 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycolidsaurem Natrium in situ

150 ml Eisessig wurden in einem Erlenmeyerkolben auf 80-90 °C erhitzt, zuerst portionsweise mit 4,83 g 3-Methoxy-4-benzyloxy-glycolidsaurem-natrium versetzt, wobei lebhafte CO₂ Entwicklung eintrat und dann 1,78 g (0,1 Mol) 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-1,4-naphthochinon zugefügt. Beim Zufügen des Hydroxychinons nahm die zuvor farblose bis schwach gelbe Lösung sofort eine tiefrote Farbe an.

Die Mischung blieb 1 Stunde bei 80 °C, sodann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Am anderen Tag hatten sich dunkelrote Kristalle abgesetzt, deren Menge durch Eindampfen im Vakuum auf das halbe Volumen noch vermehrt wurde.

Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit etwa einem halben Liter dest. Wasser, wenig Alkohol und Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,34 g (32,2 % d. Th.) Fp: 145-146 °C

Die Substanz kristallisiert in tiefdunkelroten bis schwarzen Nadeln, die sich in Wasser nicht und in org. Lösungsmitteln schlecht lösen unter Bildung intensiv roter Lösungen. Durch Hinzufügen von Alkali erfolgt der beschriebene Farbumschlag nach violett.

Bruttoformel: C₂₆H₂₄O₅

Molekulargewicht: 416,45

% C gef. = 75,52 % C theor. = 74,98

% H gef. = 5,90 % H theor. = 5,80

UV Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-tetralinquinon

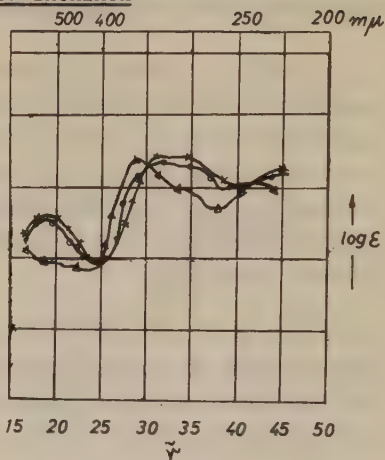
o--o--o--o = in Äthanol

Δ--Δ--Δ--Δ = alkalisch (NaOH)

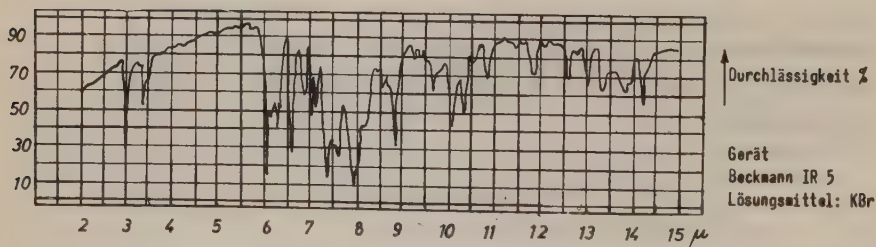
x--x--x--x = salzsauer

Lage der Maxima mμ

in Äthanol		salzsauer		alkalisch	
λ	log ε	λ	log ε	λ	log ε
315	4,324	315	4,413	340	4,363
527	3,528	525	3,553		



IR Spektrum von 3-Hydroxy-2-β-3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-tetralinquinon



IV. Zusammenfassung

1. Die durch oxydativen Abbau aus Piceatannol erhaltene und im nativen Bast als Glucosid vorliegende Tetralinverbindung wurde mit 1,3,4-Trihydroxy-naphthalin, 1,3,4-Trihydroxy-5,8-dihydro-naphthalin und 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin UV-spektroskopisch verglichen. Diese Untersuchung und die Mischschmelzpunktbestimmung der entsprechenden Acetylderivate ergaben eindeutig die Identität des Abbau- und Naturproduktes mit dem 1,3,4-Trihydroxytetralin.
2. Für die Synthese des 1,3,4-Trihydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalins wurde eine in guten Ausbeuten verlaufende, neue Darstellungsweise beschrieben.
3. Der nur schwer zugängliche 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd, der für spätere Synthesen von Bedeutung war, wurde durch Übertragung der Darzens-Kondensation auf den entsprechenden Benzaldehyd leicht darstellbar.
4. Durch Aldolkondensation von 2-Hydroxy-naphthochinon(1,4) bzw. 2-Hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-naphthochinon(1,4) mit Phenylacetaldehyd oder 3-Methoxy-4-benzyloxy-phenylacetaldehyd wurden folgende piceatannolähnliche Verbindungen hergestellt:
 - a) 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-naphthochinon
 - b) 3-Hydroxy-2- β -phenylvinyl-1,4-tetralinchinon
 - c) 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-naphthochinon
 - d) 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy-4'-hydroxy-phenyläthyl-1,4-naphthochinon
 - e) 3-Hydroxy-2- β -3'-methoxy-4'-benzyloxy-phenylvinyl-1,4-tetralinchinon
5. Von allen hergestellten Verbindungen wurden die IR- und UV-Spektren angegeben.

Literaturverzeichnis

1. Bamberger E. und Althausse M. B 21, 1789 (1888)
2. Bamberger E. und Lengfeld F. B 23, 1131 (1890)
3. Brockhaus R. Dissertation Univ. München 1959
4. Challis A.A.L. und Clemo G.R. Soc. 1947 1692
5. Endres H. unveröffentlicht
6. Endres H. Chem. Ber. 91, 636 (1958)
7. Endres H. und Merkle K. Chem. Ber. 94, 431 (1961)
8. Endres H., Merkle K. und Bauriedel H. Chem. Ber. 94, 438 (1961)
9. Endres H. und Leppmeier F. Chem. Ber. 94, 419 (1961)
10. Endres H. Vortrag auf der Jahreshauptversammlung des VGCT am 12.5.61 in Bremen
11. Endres H. Materiae Vegetabilis, Vol V 367 (1959)
12. Endres H. Stadler P. und v.d. Crone F. Leder 11, 1 (1960)
13. Endres H. Vortrag auf dem Kongress f. analytische Chemie München am 27.10.60
14. Fieser L. J. Am. chem. Soc. 70, 3165 (1948)
15. Grassmann W., Endres H. und Pauckner W. B 91, 134 (1958)
16. Grassmann W. und Endres H. Leder 10, 237 (1959)
17. Grassmann W., Deffner G., Schuster E. und Pauckner W. Chem. Ber. 89, 2523 (1956)
18. Grassmann W., Endres H., Brockhaus R. und Merkle K. Chem. Ber. 90, 2416 (1957)
19. Grassmann W. Endres H., Pauckner W. und Mathes H. Chem. Ber. 90 1125 (1957)
20. Henecka H. 583, 126 (1953)
21. Hooker S. J. Am. chem. Soc. 58, 1163 (1936)
22. Loftfield R. J. Am. chem. Soc. 72, 2500 (1950)
23. Meerwein H., Büchner E. und v. Emster K. J. pr. (2) 152, 237 (1939)
24. Schöpf C., Brass E. und Mitarbeiter A. 544 1, 30 (1940)
25. Semmler F.W. und Bartelt K. B 41, 2751 (1908)
26. Skita A. und Rohrmann W. B 63, 1482 (1930)

Lebenslauf

Ich bin am 23.8.1930 als Sohn des Chemikers Dr. phil. Gotthardt Bauriedel und seiner Frau Helene geb. Palseur in Wuppertal-Barmen geboren. Im Jahre 1938 verzogen meine Eltern mit mir nach Kelheim an der Donau. Ab 1941 besuchte ich das Neue Gymnasium in Regensburg und legte 1950 die Reifeprüfung ab.

Noch im selben Jahre wandte ich mich dem Chemiestudium an der Phil. theol. Hochschule in Regensburg zu. Im Jahre 1955 bestand ich das Diplom-Vorexamen. Nach Abbau der Chemischen Außenstelle der Universität München in Regensburg im Jahre 1956 wechselte ich nach München über und unterzog mich im Mai 1957 der Diplom-Hauptprüfung. Seitdem bin ich am Max-Planck Institut für Eiweiß- und Lederforschung unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Grassmann mit der Ausführung meiner Diplomarbeit mit dem Thema "Untersuchung der Gerbstoffe der Fichtennadeln" und Doktorarbeit mit dem Thema "Synthese piceatannolähnlicher Hydroxychinone" beschäftigt gewesen.

Ich bin seit Mai 1960 verheiratet und habe einen Sohn.

